

ЗАПИСКИ РОССИЙСКОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА



№ 2 · 2024

Магматические и метаморфические минералы в метагабброидах Северного Приладожья: критерии разделения <i>Р. Л. Анисимов, М. Е. Петракова, Ш. К. Балтыбаев, О. Л. Галанкина</i>	3
Платиноносные Fe-Mn океанические корки на базальтах: минералогия, модель формирования <i>Н. С. Рудашевский, В. Н. Рудашевский, О. В. Аликян</i>	32
Флюидные включения в кварце золоторудных проявлений и россыпных золотокварцевых сростков Сололийского поднятия Оленекского свода <i>В. Н. Кардашевская, Б. Б. Герасимов, А. А. Томиленко, В. Н. Бочаров</i>	56
НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ	
Ледневит $\text{Cu}[\text{PO}_3(\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ — новый минерал из Мурзинского золоторудного месторождения, Алтайский край <i>А. В. Касаткин, Н. В. Зубкова, В. В. Гуржий, Р. Шкода, Ф. Нестола, А. А. Агаханов, Н. В. Чуканов, Д. И. Белаковский, Д. Вишняки</i>	71
Лобановит с горы Коашва в Хибинском массиве (Кольский полуостров): кристаллохимические особенности, ИК-спектроскопия и минеральная ассоциация <i>Г. С. Ильин, Н. В. Чуканов, Д. В. Лисицин, Д. А. Варламов, Ю. А. Вайтиева, С. Н. Бритвин, И. В. Пеков, С. М. Аксенов</i>	89
МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ	
Рамановская спектроскопия кассита, лукасита-(Се), лантанового аналога лукасита и кафетита <i>М. Ю. Сидоров, А. А. Компанченко, Е. Н. Фомина, Е. Н. Козлов, В. Н. Яковенчук</i>	105
Высокотемпературные преобразования и термическое расширение галотрихита $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4\cdot 22\text{H}_2\text{O}$ <i>Р. М. Шевелева, Е. С. Житова, А. Н. Кулчиненко, М. Г. Кржижановская, А. А. Нуждаев</i>	117
Кристаллохимия стиллуэлитоподобного BaVPO_3 по данным монокристалльной дифрактометрии в нестандартных условиях <i>М. Г. Кржижановская, Л. А. Горелова, Ю. О. Копылова, О. С. Верещагин, Ф. Даль Бо, Д. В. Панькин, Ф. Хатерт</i>	130
ИСТОРИЯ НАУКИ	
Ископаемые смолы арктических территорий Дании, Канады, США и Норвегии: к истории изучения <i>О. В. Мартиросян</i>	141
Находка первой печати Российского минералогического общества <i>А. В. Морозова, А. Д. Власов, Е. Г. Хосид</i>	156
ХРОНИКА	
Отчет о деятельности Российского минералогического общества за 2022–2023 годы <i>Ю. Л. Гульбин, С. А. Акбаруран Хайяти</i>	164



Магматические и метаморфические минералы в метагабброидах Северного Приладожья: критерии разделения <i>Р. Л. Анисимов, М. Е. Петракова, Ш. К. Балтыбаев, О. Л. Галанкина</i>	3
Платиноносные Fe-Mn океанические корки на базальтах: минералогия, модель формирования <i>Н. С. Рудашевский, В. Н. Рудашевский, О. В. Аликин</i>	32
Флюидные включения в кварце золоторудных проявлений и россыпных золото кварцевых сростков Сололийского поднятия Оленекского свода <i>В. Н. Кардашевская, Б. Б. Герасимов, А. А. Томиленко, В. Н. Бочаров</i>	56
НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ	
Ледневит $Cu[PO_3(OH)] \cdot H_2O$ – новый минерал из Мурзинского золоторудного месторождения, Алтайский край <i>А. В. Касаткин, Н. В. Зубкова, В. В. Гуржий, Р. Шкода, Ф. Нестала, А. А. Агаханов, Н. В. Чуканов, Д. И. Белаковский, Д. Вишнянски</i>	71
Лобановит с горы Коашва в Хибинском массиве (Кольский полуостров): кристаллохимические особенности, ИК-спектроскопия и минеральная ассоциация <i>Г. С. Ильин, Н. В. Чуканов, Д. В. Лисицин, Д. А. Варламов, Ю. А. Вайтиева, С. Н. Бритвин, И. В. Пеков, С. М. Аксенов</i>	89
МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ	
Рамановская спектроскопия кассита, лукасита-(Се), лантанового аналога лукасита и кафетита <i>М. Ю. Сидоров, А. А. Компанченко, Е. Н. Фомина, Е. Н. Козлов, В. Н. Яковенчук</i>	105
Высокотемпературные преобразования и термическое расширение галотрихита $FeAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$ <i>Р. М. Шевелева, Е. С. Житова, А. Н. Купчиненко, М. Г. Кржижановская, А. А. Нуржаев</i>	117
Кристаллохимия стиллуэллитоподобного $VaVPO_5$ по данным монокристалльной дифрактометрии в нестандартных условиях <i>М. Г. Кржижановская, Л. А. Горелова, Ю. О. Копылова, О. С. Верещагин, Ф. Даль Бо, Д. В. Панькин, Ф. Хатерт</i>	130
ИСТОРИЯ НАУКИ	
Ископаемые смолы арктических территорий Дании, Канады, США и Норвегии: к истории изучения <i>О. В. Мартиросян</i>	141
Находка первой печати Российского минералогического общества <i>А. В. Морозова, А. Д. Власов, Е. Г. Хосид</i>	156
ХРОНИКА	
Отчет о деятельности Российского минералогического общества за 2022–2023 годы <i>Ю. Л. Гульбин, С. А. Акбарпуран Хайяти</i>	164

Magmatic and metamorphic minerals in metagabbroids of the Norther Ladoga area: criteria of discrimination <i>R. L. Anisimov, M. E. Petrakova, S. K. Baltybaev, O. L. Galankina</i>	3
Platinum-bearing Fe-Mn oceanic crust on basalts: mineralogy and model of formation <i>N. S. Rudashevsky, V. N. Rudashevsky, O. V. Alikin</i>	32
Fluid inclusions in quartz of gold-ore occurrences and gold-quartz intergrowths from placers at the Sololi uplift of the Olenyok arch (Yakutia) <i>V. N. Kardashevskaya, B. B. Gerasimov, A. A. Tomilenko, V. N. Bocharov</i>	56
NEW MINERALS	
Lednevite, $\text{Cu}[\text{PO}_3(\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from Murzinskoe Au deposit, Altai Krai, Russia <i>A. V. Kasatkin, N. V. Zubkova, V. V. Gurzhiy, R. Škoda, F. Nestola, A. A. Agakhanov, N. V. Chukanov, D. I. Belakovskiy, D. Všíanský</i>	71
Lobanovite from the Koashva mountain in the Khibiny massif (Kola Peninsula): crystal-chemical features, IR-spectroscopy and mineral association <i>G. S. Ilyin, N. V. Chukanov, D. V. Lisitsin, D. A. Varlamov, Yu. A. Vaitieva, S. N. Britvin, I. V. Pekov, S. M. Aksenov</i>	89
MINERALS AND MINERAL PARAGENESES	
Raman spectroscopy of kassite, lucasite-(Ce), La-analogue of lucasite, and cafetite <i>M. Yu. Sidorov, A. A. Kompanchenko, E. N. Fomina, E. N. Kozlov, V. N. Yakovenchuk</i>	105
High temperature transformations and thermal expansion of halotrichite $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4\cdot 22\text{H}_2\text{O}$ <i>R. M. Sheveleva, E. S. Zhitova, M. G. Krzhizhanovskaya, A. N. Kupchinenko, A. A. Nuzhdaev</i>	117
Crystal chemistry of stillwellite-like BaBPO_5 from single crystal XRD Data <i>M. G. Krzhizhanovskaya, L. A. Gorelova, Yu. O. Kopylova, O. S. Vereshchagin, F. Dal Bo, D. V. Pankin, F. Hatert</i>	130
HISTORY OF THE SCIENCE	
Fossil resins of the Arctic territories of Denmark, Canada, the USA and Norway: to the history of their study <i>O. V. Martirosyan</i>	141
The find of the first stamp of the Russian Mineralogical Society <i>A. V. Morozova, A. D. Vlasov, E. G. Hosid</i>	156
CHRONICLES	
Report on the Russian Mineralogical Society activities in 2022–2023 <i>Yu. L. Gulbin, S. A. Akbarpuran Haiyati</i>	164

МАГМАТИЧЕСКИЕ И МЕТАМОРФИЧЕСКИЕ МИНЕРАЛЫ В МЕТАГАББРОИДАХ СЕВЕРНОГО ПРИЛАДОЖЬЯ: КРИТЕРИИ РАЗДЕЛЕНИЯ

© 2024 г. Р. Л. Анисимов^{1,*}, М. Е. Петракова¹, д. чл. Ш. К. Балтыбаев^{1,2},
д. чл. О. Л. Галанкина¹

¹Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова, 2,
Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле,
Университетская наб., д. 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: romjulleoanis@mail.ru

Поступила в редакцию: 08.10.2023 г.

После доработки: 03.11.2023 г.

Принята к публикации: 14.02.2024 г.

В метаморфизованных габброидах Северного Приладожья изучены морфология и состав породообразующих минералов с целью выявления критериев их магматического или метаморфического происхождения. Для решения задачи, наряду со сравнительным анализом с минералами из неметаморфизованных пород Потуданской интрузии (Волго-Донской ороген), привлечены данные петрографических исследований в сочетании с данными химического состава минералов и результатами термодинамического моделирования. Сделан вывод о том, что для выделения групп магматических и метаморфических минералов в метаинтрузивных породах перспективными могут быть морфогенетический, геохимический, термобарометрический критерии, а также критерии, основанные на выявлении соответствия реальных составов минералов модельным. Совместное применение этих критериев позволило установить, что в породах кааламского комплекса есть оливин, клинопироксены, амфиболы и плагиоклазы магматического генезиса, а также их метаморфические аналоги.

Ключевые слова: габброиды, Северное Приладожье, генезис, оливин, пироксены, амфиболы, плагиоклаз, магматическая кристаллизация, метаморфизм

DOI: 10.31857/S0869605524020011, **EDN:** RNLHNO

ВВЕДЕНИЕ

В большинстве орогенических комплексов супракрустальные и интрузивные породы подвергаются метаморфизму под воздействием повышенного теплового потока и в результате деформаций (Condie et al., 2001; Meert, 2012). В магматических породах, подверженных метаморфизму, возникает необходимость разделения минералов по условиям и времени образования на магматические и метаморфические. Такая задача становится особенно актуальной, когда эти минералы используются в качестве изотопных геохронометров (Faure, 1977; Goldstein, Jacobsen, 1988).

Нами были изучены габброиды Северного Приладожья – территории, где в зоне сочленения окраины Карельского кратона и юго-востока Свекофеннского орогена

обнажаются раннепротерозойские магматические и метаморфические комплексы. Для сравнения привлекались неметаморфизованные породы раннепротерозойского массива Потудань из западной части Волго-Донского орогена на границе с Курским блоком. Несмотря на отсутствие оливина в породах массива Потудань, этот выбор определялся тем, что оба массива относятся к одной фации глубинности и формировались в результате фракционной кристаллизации.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Массив Кааламо в составе одноименного комплекса расположен на территории Северного Приладожья и имеет форму овала северо-восточного простирания размером 12×6 км (рис. 1). Он прорывает раннепротерозойские гранат-биотитовые гнейсы и слюдяные сланцы ладожской серии, а также амфиболиты сортавальской серии. Контакты массива с вмещающими породами секущие, иногда субсогласные. В образовании массива участвуют породы трех фаз внедрения: 1) перидотиты, оливиновые клинопироксениты, плагиопироксениты, меланогаббро; 2) габбронориты, габбродиориты; 3) диориты, кварцевые диориты, тоналиты, плагиограниты (Саранчина, 1949; Богачев и др., 1999; Лавров, Кулешевич, 2016; Ладожская..., 2020). Поми-

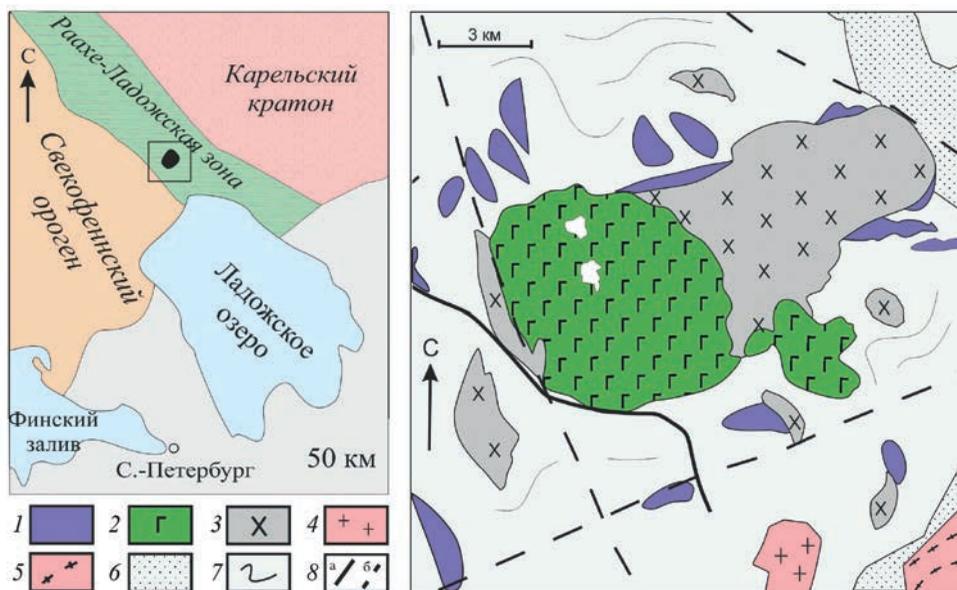


Рис. 1. Схема геологического строения массива Кааламо по опубликованным данным (Лавров, Кулешевич, 2016) с изменениями.

1 – первая фаза внедрения, 2 – вторая фаза, 3 – третья фаза, 4 – граниты, 5 – гранито-гнейсы Кирьявалахтинского купола, 6 – породы сортавальской серии, 7 – породы ладожской серии, 8 – дизъюнктивные нарушения: а – достоверные, б – предполагаемые. На врезке (слева) – схема основных тектонических блоков региона и положение массива Кааламо.

Fig. 1. Geological scheme of the Kaalamo massif (after Lavrov, Kuleshevich, 2016 with modifications).

1 – first phase of intrusion, 2 – second phase of intrusion, 3 – third phase of intrusion, 4 – granites, 5 – granite-gneisses of the Kiryavalakhta dome, 6 – rocks of the Sortavala series, 7 – rocks of the Ladoga series, 8 – disjunctive violations: a – reliable, b – alleged. Inset (left) – scheme of the main tectonic blocks of the region and position of the Kaalamo massif.

мо массива Кааламо, в состав кааламского комплекса входит ряд мелких тел-сателлитов (Араминлампи, Сури-Суо, Ихаланваара, Кеккоселька и др.) (Ладожская..., 2020). U-Pb изотопный возраст третьей фазы внедрения массива Кааламо, определенный по циркону, составляет 1883 ± 5 млн лет (Богачев и др., 1999).

Массив метаморфизован в условиях не выше уровня амфиболитовой фации (Ладожская..., 2020), однако для краткости изложения приставка «мета-» к породам здесь и далее опускается. P–T условия метаморфизма комплекса ранее не оценивались, хотя метаморфизм в районе развития этого комплекса изучался на протяжении многих лет (Кицул, 1963; Геологическое..., 1970; Великославинский, 1972; Нагайцев, 1974; Геология..., 2000, и др.).

В.И. Кицул (1963), изучая карбонатные породы, выделил в районе массива Кааламо диопсидовую зону, в которой диопсид сменяет более низкотемпературный тремолит. Южная часть массива совпадает с более высокотемпературной форстеритовой зоной. Д.А. Великославинский (1972) и Ю.В. Нагайцев (1974) предполагают для этого района среднетемпературный метаморфизм с биотит-мусковитовыми минеральными ассоциациями в метапелитах. По данным минеральной термобарометрии температура их образования составляла 600–650 °С, давление – 4–5 кбар (Геология..., 2000).

Массив Потудань входит в состав палеопротерозойского Хохольско-Репьевского батолита Донского террейна. Этот батолит сформировался в постколлизийный этап развития Волго-Донского орогена (Terentiev et al., 2020; Петракова и др., 2022) и сложен магматическими породами двух типов – павловского и потуданского, которые образовались 2050–2080 млн лет назад (Terentiev et al., 2020; Петракова и др., 2020; 2022).

Неметаморфизованные кварцевые монцогаббро-гранодиориты массива Потудань представляют собой серые, розовато-серые массивные, мелко- и среднезернистые породы. Содержат плагиоклаз (32–54%), калиевый полевой шпат (6–22%), биотит (9–22%), амфибол (0.5–12%), кварц (5–12%), клинопироксен (5–10%). Акцессорные минералы представлены магнетитом, ильменитом, апатитом, титанитом, цирконом, пирротинном, реже титаномagnetитом, пиритом и халькопиритом (Петракова, Терентьев, 2018).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Силикатный анализ пород выполнен в лаборатории Института Карпинского на рентгеновском спектрометре ARL 9800 по методике «Определение содержаний основных ...» (<https://vsegei.ru/ru/activity/labanalytics/lab/lab-operations/rentgenspekttr>).

Исследования минералов произведены на сканирующем электронном микроскопе JSM-6510LA с ЭДС JEOL JED-2200 (ИГГД РАН, аналитик О.Л. Галанкина) при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе 1 нА, с ZAF-методом коррекции матричных эффектов. Предел обнаружения элементов составил 0.1 мас.%. Фотографии минералов получены в режимах композиционного контраста (BSE) и вторичных электронов (SEI).

Результаты микронзондового анализа обрабатывались в программе MINAL2 (Д.В. Доливо-Добровольский, ИГГД РАН). Обработка анализов амфиболов производилась с помощью программы А. Дж. Локока (Locock, 2014) в соответствии с номенклатурой, рекомендованной Международной минералогической ассоциацией (Hawthorne et al., 2012).

Для оливин-пироксеновой геотермометрии использовалось уравнение, основанное на Fe-Mg обмене между авгитом и оливином (Loucks, 1996). Для оценки температуры применялись также двупироксеновый геотермометр (Wells, 1977; Putirka,

Таблица 1. Химические составы (мас. %) пород кааламского комплекса**Table 1.** Chemical compositions (wt %) of rocks of the Kaalamo complex

Фаза	Первая фаза					
	Образец	K079-307	K079-58	Б-22-555	Б-22-556	Б-22-557
Порода	Перидотит	Оливиновый клино- пироксенит	Оливиновый клино- пироксенит	Оливиновый вебстерит	Оливиновый клино- пироксенит	Средний состав
SiO ₂	46.17	50.03	47.04	50.92	46.46	49.14
TiO ₂	0.14	0.32	0.31	0.29	0.26	0.62
Al ₂ O ₃	4.02	4.70	4.05	3.45	3.18	7.58
Fe ₂ O ₃ t	10.45	9.94	11.48	11.30	10.43	11.45
MnO	0.15	0.16	0.17	0.19	0.17	0.18
MgO	33.18	19.57	20.94	19.47	21.94	16.05
CaO	4.87	14.17	12.76	12.97	12.88	12.36
Na ₂ O	0.55	0.63	0.16	0.11	<0.1	0.97
K ₂ O	0.16	0.24	0.16	0.11	0.08	0.48
P ₂ O ₅	0.01	0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.07
ппп	—	—	2.61	0.74	4.44	1.92
Сумма	100.00	100.00	99.68	99.53	99.86	100.81
Cr, ppm	2084.00	1273.00	1408.00	1255.00	1501.00	—

Примечание. Aver – усредненный состав пород первой фазы (23 анализа) по ранее опубликованным данным (Богачев и др., 1999; Иващенко, Голубев, 2011; Лавров, Кулешевич, 2016). Fe₂O₃t = Fe₂O₃ + FeO

2008), геотермометры, основанные на равновесии ортопироксеном или клинопироксеном с расплавом (Putirka, 2008), амфибол-плагиоклазовый геотермометр (Holland, Blundy, 1994). Термобарометрические расчеты выполнялись с помощью программы PTQuick (<http://dimadd.ru/ru/Programs/ptquick>).

Для моделирования кристаллизации минералов из расплава использовалась программа SOMAGMAT v.3.75 (Ariskin, Varmina, 2004, с обновлением 2021 г.). Для расчета скорости остывания фаз интрузии Кааламо применялась программа HEAT3D (Wohletz, Heiken, 1991). Объемы каждой фазы внедрения рассчитывались по площади выхода интрузивных пород.

Для моделирования процессов минералообразования было использовано 11 химических анализов пород (6 из них приведено в табл. 1, 5 – в статье: Анисимов и др., 2022) и более 220 микронзондовых анализов минералов.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЗМА МИНЕРАЛОВ

Массив Кааламо. Оливин присутствует в перидотитах и оливиновых клинопироксенитах первой фазы, в которых образует округлые или ксеноморфные зерна в матриксе породы или встречается в виде включений в ортопироксене (обр. 556)

(рис. 2, *а, б*). Варьирует по составу (Fe_{84-56} , табл. 2, рис. 3), что коррелируется с составом пород: в более магнезиальных породах магнезиальность оливина выше¹. Для оливина характерна слабая зональность: от центра к краю зерна содержание MgO уменьшается примерно на 1 мас.%. Оливин содержит примеси Mn (0.002–0.02 к. ф.), Al (0.003–0.006 к. ф.), Ca (0.12–0.13 к. ф.), Ni (до 0.01 к. ф.). Наибольшее количество никеля содержится в наименее кислых породах (например, обр. 079-307, перидотит). Оливин замещается идингситом, боулингитом, а также актинолитом.

Пироксены встречаются в породах 1-й и 2-й фаз внедрения. В породах первой фазы клинопироксен преобладает над ортопироксеном. Клинопироксен образует слабо удлиненные гипидиоморфные или идиоморфные кристаллы (рис. 2, *а*). В породах сателлита Араминлампи пироксены представлены более крупными ксеноморфными зернами с неровными резорбированными границами (рис. 2, *б*). Пироксены бесцветные или слабо зеленоватые. В ортопироксенах наблюдаются тонкие ламели распада, представленные железисто-титанистой фазой, соответствующей по составу ильмениту. В клинопироксенах часто наблюдается тонкая «сыпь», придающая кристаллам бурю окраску, иногда подчеркивающая в них тонкую осцилляторную зональность. Клинопироксен представлен диопсидом, ортопироксен – энстатитом (Fs_{21-36} , табл. 3, рис. 4). В кристаллах ортопироксена зональность отсутствует.

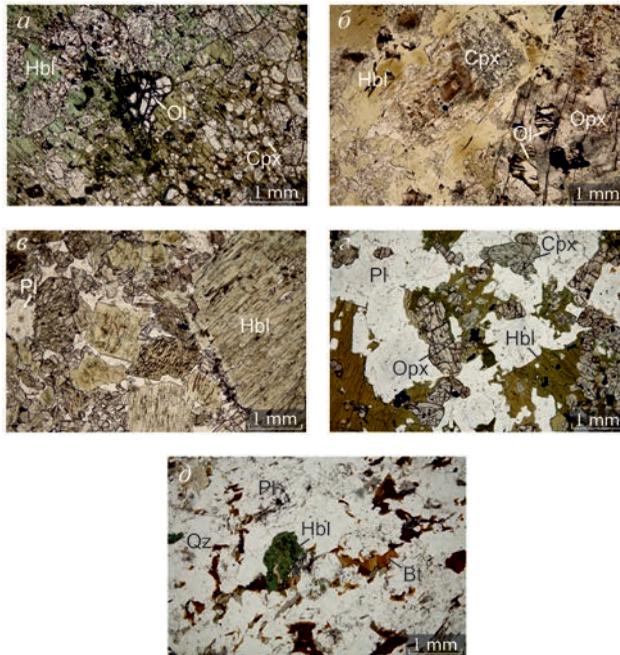


Рис. 2. Микрофотографии пород кааламского комплекса (проходящий свет, без анализатора). *а* – оливиновый клинопироксенит (обр. 079-58), *б* – оливиновый вебстерит (обр. 556), *в* – габбро (обр. 488), *г* – габбродиорит (обр. 472-1), *д* – тоналит (обр. 318).

Fig. 2. Microphotographs of Kaalamo complex rocks (transmitted light, without an analyzer). *a* – olivine clinopyroxene (sample 079-58), *б* – olivine websterite (sample 556), *в* – gabbro (sample 488), *г* – gabbrodiorite (sample 472-1), *д* – tonalite (sample 318).

¹ Здесь и далее аббревиатуры минералов приведены по (Whitney, Evans, 2010).

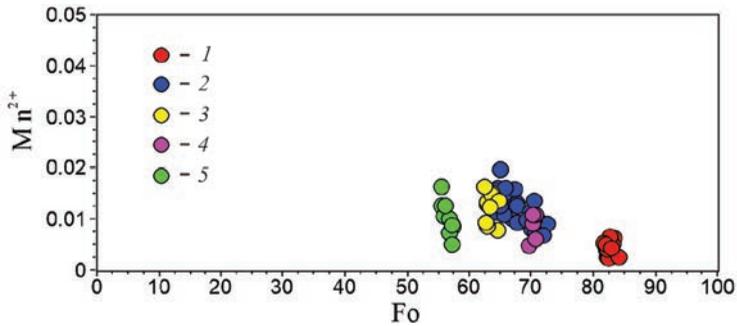


Рис. 3. Химический состав оливина пород кааламского комплекса.

1 – перидотит (обр. 079-307), 2 – оливиновый клинопироксенит (обр. 079-58), 3 – оливиновый клинопироксенит (обр. 555), 4 – оливиновый клинопироксенит (обр. 557), 5 – оливиновый вебстерит (обр. 556).

Fig. 3. Chemical composition of olivine from rocks of the Kaalamo complex.

1 – peridotite (sample 079-307), 2 – olivine clinopyroxenite (sample 079-58), 3 – olivine clinopyroxenite (sample 555), 4 – olivine clinopyroxenite (sample 557), 5 – olivine websterite (sample 556).

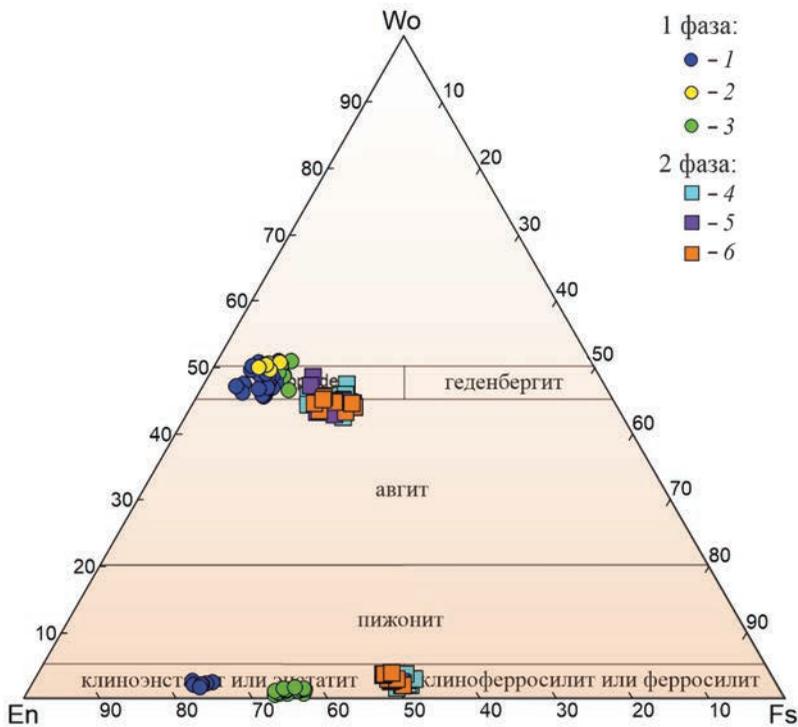


Рис. 4. Химический состав пироксенов кааламского комплекса на диаграмме En–Wo–Fs по (Poldervaart, Hess, 1951; Morimoto et al., 1988).

1 – оливиновый клинопироксенит (обр. 079-58), 2 – оливиновый клинопироксенит (обр. 555), 3 – оливиновый вебстерит (обр. 556), габбродиориты 2-ой фазы: 4 – обр. 325, 5 – обр. 470, 6 – обр. 472-1.

Fig. 4. Chemical composition of pyroxenes in the Kaalamo complex on the En–Wo–Fs (after Poldervaart, Hess, 1951; Morimoto et al., 1988).

1 – olivine clinopyroxenite (sample 079-58), 2 – olivine clinopyroxenite (sample 555), 3 – olivine websterite (sample 556), gabbrodiorites of the 2nd phase: 4 – sample 325, 5 – sample 470, 6 – sample 472-1.

Таблица 3. Составы пироксенов (мас. %) пород первой и второй фаз внедрения кааламского комплекса
Table 3. Compositions of pyroxenes (wt %) from rocks of the first and second phases of intrusion of the Kaalamo complex

Фаза	Первая фаза										Вторая фаза									
	079-58	079-58	556	556	079-58	079-58	555	557	325	470	470	472-1	472-1	325	470	470	472-1	472-1		
Образец	Орх	Срх	Орх	Срх	Орх	Срх	Орх	Срх	Орх	Срх	Орх	Срх	Орх	Срх	Орх	Срх	Орх	Срх		
Номер анализа	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17			
SiO ₂	55.55	56.19	53.89	53.17	53.02	53.46	53.63	54.59	51.90	51.01	51.09	51.57	51.35	51.19	51.31	51.50	51.24			
TiO ₂	—	—	0.10	0.16	0.23	0.09	0.13	—	0.13	0.28	0.33	0.09	0.34	0.35	0.23	0.36	0.27			
Al ₂ O ₃	1.18	0.94	1.36	0.50	1.51	1.61	0.92	0.49	1.17	0.78	1.16	1.20	1.34	2.10	2.10	2.00	1.65			
FeO	14.24	14.23	21.81	20.87	6.02	5.04	3.85	3.66	28.55	27.56	28.01	27.93	27.75	10.17	11.47	12.11	12.33			
MnO	0.32	0.19	0.43	0.33	0.23	0.18	0.14	0.14	0.91	0.54	0.66	0.88	0.72	0.20	0.34	0.34	0.30			
MgO	27.55	27.07	21.65	23.62	14.52	14.94	15.53	15.71	15.65	17.11	16.33	16.90	17.23	12.82	12.82	11.54	11.57			
CaO	1.15	1.17	0.75	0.48	23.86	24.20	25.29	25.14	1.45	1.48	1.00	1.43	1.26	22.52	21.25	21.62	21.40			
Na ₂ O	—	—	—	—	0.36	—	0.11	—	0.23	—	0.16	—	—	0.34	0.41	0.53	0.17			
Сумма	99.99	99.79	99.99	99.13	99.75	99.52	99.60	99.73	99.99	98.76	98.74	100.00	99.99	99.69	99.93	100.00	98.93			
Коэффициенты в формулах																				
Si ⁴⁺	1.99	2.03	2.01	1.98	1.96	1.98	1.98	2.01	2.01	1.99	2.00	1.99	1.97	1.92	1.93	1.95	1.96			
Ti ⁴⁺	—	—	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	—	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01			
Al ³⁺	0.05	0.04	0.06	0.02	0.07	0.07	0.04	0.02	0.05	0.04	0.05	0.05	0.06	0.09	0.09	0.09	0.07			
Fe ²⁺	0.43	0.43	0.68	0.64	0.16	0.16	0.11	0.11	0.92	0.90	0.92	0.90	0.89	0.25	0.29	0.34	0.40			
Fe ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.07	0.04	0.00			
Mn ²⁺	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01			
Mg ²⁺	1.47	1.46	1.20	1.31	0.80	0.83	0.85	0.86	0.90	0.99	0.95	0.97	0.99	0.72	0.72	0.65	0.66			
Ca ²⁺	0.04	0.05	0.03	0.02	0.95	0.96	1.00	0.99	0.06	0.06	0.04	0.06	0.05	0.91	0.86	0.88	0.88			
Na ⁺	—	—	—	—	0.03	—	0.01	—	0.02	—	0.01	—	—	0.03	0.03	0.04	0.01			
Сумма	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4			
En	0.76	0.75	0.63	0.66	0.42	0.43	0.44	0.44	0.48	0.51	0.50	0.50	0.51	0.38	0.39	0.35	0.34			
Fs	0.22	0.22	0.36	0.33	0.08	0.08	0.06	0.06	0.49	0.46	0.48	0.47	0.46	0.13	0.16	0.18	0.20			
Wo	0.02	0.02	0.02	0.01	0.50	0.49	0.51	0.50	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.48	0.46	0.47	0.45			

Примечание. Формулы рассчитаны на четыре катиона.

В породах второй фазы пироксены образуют удлиненные гипидиоморфные кристаллы (рис. 2, *г*). В шлифах ортопироксен плеохроирует от розоватого до зеленоватого цвета, клинопироксен окрашен в зеленоватый цвет, плеохроирует слабо. По составу отвечает гиперстену Fs_{47-51} , зональности в нем не наблюдается (табл. 3, рис. 4). В большинстве кристаллов присутствуют ламели распада, сложенные клинопироксеном. Клинопироксен пород второй фазы представлен диопсидом и авгитом. В некоторых кристаллах клинопироксена наблюдается двойникование. Нередко можно встретить ламели, сложенные ортопироксеном. Такие структуры распада не характерны для клинопироксенов первой фазы. Также пироксены второй фазы отличаются большей железистостью по сравнению с пироксенами первой фазы (рис. 4).

Амфиболы в породах первой фазы отличаются составом и внешним обликом. Для габбро характерны крупные (размером до нескольких см) гипидиоморфные, идиоморфные кристаллы (рис. 2, *в*), а в оливиновом клинопироксените (обр. К079-58) наблюдаются крупные пойкилобласты, включающие в себя кристаллы оливина и клинопироксена (рис. 2, *а*). В породах массива Араминлампи амфибол образует ксеноморфные зерна (рис. 2, *б*). Для амфиболов характерен плеохроизм от бурого-зеленого, иногда желто-бурого, до синевато-зеленого. Встречаются бесцветные амфиболы. В породах первой фазы наблюдается две генерации амфиболов. Амфиболы первой генерации представлены паргаситом, магнезио-гастингситом, магнезиальной и железистой роговой обманкой, амфиболы второй генерации — актинолитом (табл. 4, рис. 5). Границы между кристаллами амфиболов двух генераций постепенные. В наиболее магнезиальных породах безалюминиевый амфибол представлен не актинолитом, а тремолитом.

В породах второй фазы также выделяются две генерации амфиболов. Первая генерация представлена ксеноморфными зернами, которые обрастают кристаллы ортопироксена и клинопироксена (рис. 2, *г*). Эти амфиболы плеохроируют от бурого-зеленого до бурого и часто ассоциируют с биотитом и магнетитом. Их состав меняется от магнезио-гастингсита до железистой роговой обманки (рис. 5). Амфиболы второй генерации встречаются в виде удлиненных кристаллов синезеленого цвета, а также в виде бесцветных волокнистых агрегатов, часто ассоциируют с хлоритом. Образуют псевдоморфозы по кристаллам ортопироксена и клинопироксена, иногда развиваются по амфиболам первой генерации. По составу отвечают железистой роговой обманке, актинолиту и куммингтониту (табл. 4, рис. 5).

В породах третьей фазы амфиболы образуют гипидиоморфные кристаллы, плеохроируют от желто-зеленого до синезеленого цвета (рис. 2, *д*). Их состав представлен рядом ферро-паргасит — железистая роговая обманка (табл. 4, рис. 5).

По мере возрастания содержания кремнезема в породах общая железистость амфиболов возрастает.

Для амфиболов характерны примеси Cr, Ti, K, Mn. В заметных количествах хром присутствует только в амфиболах пород первой фазы, его содержание уменьшается по мере роста содержания кремнезема (рис. 6, *а*). Содержание Ti возрастает от амфиболов пород первой фазы ко второй, а затем снова уменьшается в амфиболах третьей фазы (рис. 6, *б*). Содержание K увеличивается по мере роста содержания кремнезема в породах (рис. 6, *в*).

Плагиоклаз в породах первой фазы внедрения имеет широкий спектр составов, представительные составы приведены в более ранней работе (Анисимов и др., 2022). В анортитовом габбро (обр. 324) наблюдаются две генерации плагиоклаза (рис. 7, *а*). Большинство зерен зональные, присутствуют ядра, по составу отвечающие битовниту An_{90-85} , и каймы, представленные лабрадором-андезином An_{65-45} .

Таблица 4. Выборочные составы (мас. %) амфиболов пород кааламского комплекса**Table 4.** Selected compositions (wt %) of amphiboles from rocks of the Kaalamo complex

Фаза	Первая фаза							Вторая фаза						Третья фаза	
	Образец	079-307	079-307	079-58	к337	к337	к337	к324	472-1	472-1	472-1	343	343	343	к318
Номер анализа	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SiO ₂	48.14	58.83	57.08	45.39	45.35	57.25	52.41	44.15	43.61	43.97	54.31	52.34	55.57	45.35	44.79
TiO ₂	0.05	—	0.28	1.02	0.84	0.12	0.39	2.41	2.12	2.03	0.00	0.09	0.01	0.79	0.50
Al ₂ O ₃	10.10	1.12	1.85	12.77	12.16	1.70	4.76	10.62	10.97	11.13	0.53	6.03	1.15	10.08	10.14
Cr ₂ O ₃	0.66	0.51	0.43	0.00	0.25	0.00	0.00	—	—	—	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MnO	0.02	0.07	0.03	0.12	0.14	0.07	0.29	0.05	0.14	0.18	1.06	0.40	0.51	0.65	0.69
FeO	5.35	2.63	5.46	11.61	11.67	8.62	13.77	17.70	17.64	16.90	26.20	16.89	14.94	19.80	19.21
MgO	18.87	22.31	20.79	13.28	12.61	18.27	14.26	9.63	9.88	9.70	14.92	12.65	14.45	8.85	8.65
CaO	12.57	13.74	13.04	12.24	12.63	13.04	12.39	11.70	12.03	12.43	1.68	11.08	12.02	12.34	12.44
Na ₂ O	2.15	0.29	0.38	1.65	1.50	0.00	0.72	1.39	1.43	1.15	0.00	0.35	0.00	0.66	0.88
K ₂ O	0.60	—	0.06	0.85	1.10	0.09	0.15	1.28	1.46	1.25	0.00	0.18	0.00	0.90	0.99
Сумма	98.5	99.5	99.4	98.9	98.3	99.2	99.1	99.1	99.4	98.8	98.7	100.0	98.7	99.4	98.3
Коэффициенты в формулах															
Si	7	8	8	6	7	8	7	7	6	7	8	7	8	7	7
Al	1.29	0.08	0.22	1.50	1.39	0.07	0.54	1.46	1.54	1.46	0.01	0.67	0.10	1.31	1.28
∑T	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Ti	0.01	—	0.03	0.11	0.09	0.01	0.04	0.27	0.24	0.23	—	0.01	0.00	0.09	0.06
Al	0.37	0.10	0.08	0.65	0.70	0.20	0.26	0.40	0.38	0.49	0.08	0.32	0.10	0.44	0.51
Cr	0.07	0.05	0.05	—	0.03	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe ³⁺	0.40	—	0.18	0.49	0.10	—	0.28	0.71	0.67	0.44	—	0.90	0.34	0.62	0.33
Mn ²⁺	0.00	0.01	0.00	0.02	0.02	0.01	0.04	0.01	0.02	0.02	—	0.05	0.06	0.08	0.09
Fe ²⁺	0.23	0.30	0.44	0.90	1.33	1.00	1.36	1.49	1.52	1.66	1.65	1.08	1.44	1.83	2.08
Mg	3.92	4.48	4.22	2.83	2.74	3.77	3.03	2.13	2.18	2.15	3.27	2.64	3.06	1.95	1.93
∑C	5.00	4.94	5.00	5.00	5.00	4.99	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
Ca	1.88	1.98	1.90	1.88	1.97	1.93	1.89	1.86	1.91	1.98	0.27	1.66	1.83	1.95	2.00
Na	0.12	0.02	0.10	0.12	0.03	—	0.11	0.14	0.09	0.02	—	0.10	—	0.05	0.00
∑B	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Na	0.46	0.06	0.00	0.34	0.40	—	0.09	0.26	0.32	0.31	—	—	—	0.14	0.26
K	0.11	—	0.01	0.16	0.21	0.02	0.03	0.24	0.28	0.24	—	0.03	—	0.17	0.19
∑A	1	0	0	0	1	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0
O (кроме W)	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22
ОН ⁻	1.99	2.00	1.94	1.78	1.82	1.98	1.92	1.42	1.48	1.51	2.00	1.98	2.00	1.82	1.89
O	0.01	—	0.06	0.22	0.18	0.03	0.08	0.54	0.47	0.46	—	0.02	0.00	0.18	0.11
∑W	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
T + C + + B + A	15.57	15.00	15.01	15.49	15.60	14.94	15.12	15.50	15.59	15.55	14.97	14.79	14.83	15.31	15.44

Примечание. Формулы рассчитаны на 13 катионов.

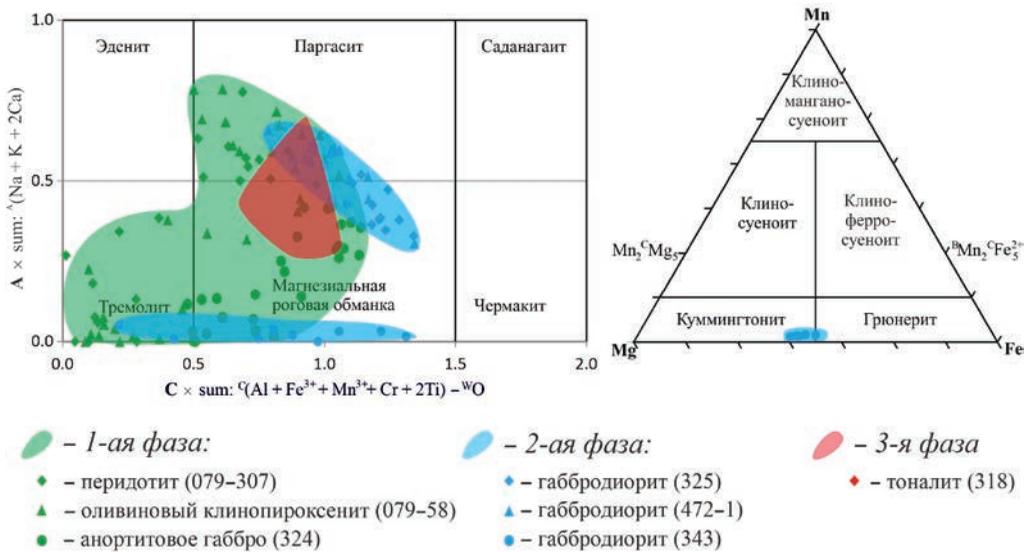


Рис. 5. Химический состав амфиболов кааламского комплекса. Поля составов даны согласно работе (Hawthorne et al., 2012).

Fig. 5. Chemical composition of amphiboles in the Kaalamo complex. Composition fields are given after (Hawthorne et al., 2012).

Границы между ядрами и каймами резкие. В габбро (обр. 337) также наблюдаются две генерации плагиоклаза. Зерна незональные, отвечающие лабрадору An_{70-60} . Вблизи контактов плагиоклаза с амфиболом могут наблюдаться зоны с олигоклазом An_{20} . В габбро (обр. 491) плагиоклаз представлен андезином-олигоклазом An_{40-25} .

В породах второй фазы внедрения выделяются две генерации плагиоклаза. Большинство зерен плагиоклаза не зональные, их состав в целом отвечает An_{50} . Изредка встречаются зональные зерна, ядра представлены битовнитом An_{80} , а каймы лабрадором An_{60-50} (рис. 7, б). Границы между ядрами и каймами резкие. Для кайм характерна грубая осцилляторная зональность. Предполагается по петрографическим взаимоотношениям, что обе генерации имеют магматическое происхождение, при этом ядра An_{80} относятся к первой генерации, а каймы An_{60-50} и незональные кристаллы — ко второй генерации.

В породах третьей фазы также выделяются две генерации плагиоклаза. К первой относятся кристаллы An_{50-40} . Эти кристаллы обычно незональные, но иногда имеют осцилляторную зональность, более тонкую и ясную по сравнению с плагиоклазами второй фазы внедрения (рис. 7, в). Плагиоклаз второй генерации формирует краевые зоны кристаллов первой генерации и представлен олигоклазом-альбитом An_{30-5} . Он ассоциирует с эпидотом, клиноцоизитом, иногда кварцем (рис. 7, г).

Массив Потудань. Пироксены по составу отвечают диопсиду и авгиту (рис. 8, а, табл. 5), их магнезиальность варьирует слабо ($Mg\# 0.65-0.75$), зональных кристаллов не обнаружено. Клинопироксен часто замещен роговой обманкой или же сростаниями роговой обманки с биотитом. Содержит включения магнетита, апатита, амфибола. Наблюдаются ситовидные кристаллы с включениями магнетита (рис. 8, б, д, е).

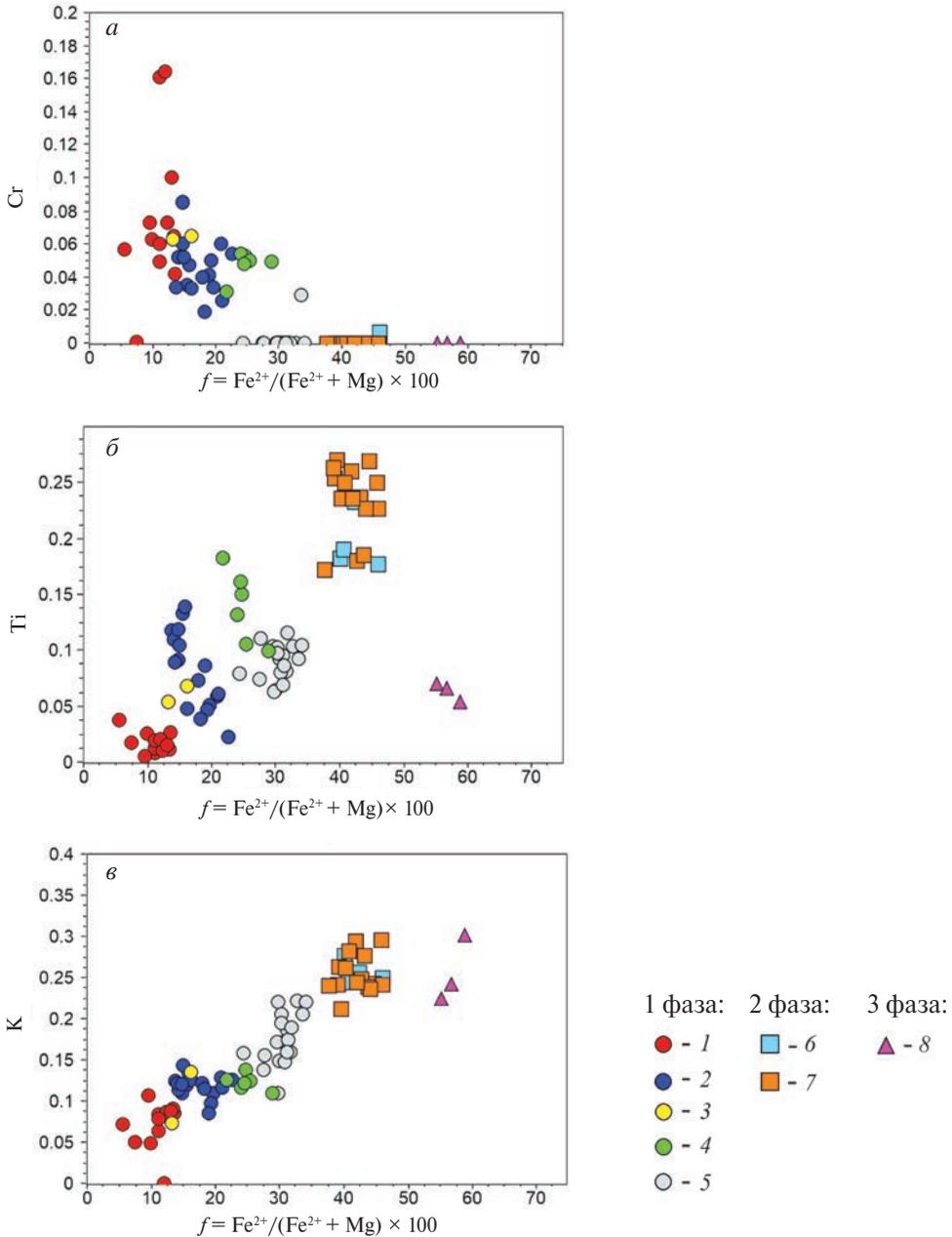


Рис. 6. Содержания Cr, Ti, K в амфиболах пород кааламского комплекса.

1–5 – породы первой фазы (1 – перидотит, обр. 079-307; 2 – оливиновый клинопироксенит, обр. 079-58; 3 – оливиновый клинопироксенит, обр. 555; 4 – оливиновый вебстерит, обр. 556; 5 – габбро, обр. 337); 6–7 – габбродиориты второй фазы (6 – обр. 325; 7 – обр. 472-1); 8 – тоналит третьей фазы, обр. 318.

Fig. 6. Contents of Cr, Ti, K in amphiboles of rocks the Kaalamo complex.

1–5 – rocks of the first phase (1 – peridotite, sample 079-307; 2 – olivine clinopyroxenite, sample 079-58; 3 – olivine clinopyroxenite, sample 555; 4 – olivine websterite, sample 556; 5 – gabbro, sample 337); 6–7 – gabbrodiorites of the second phase (6 – sample 325, 7 – sample 472-1); third phase: 8 – tonalite of the third phase (sample 318).

Кальцевые амфиболы представлены как идиоморфными, гипидиоморфными вытянутыми призматическими кристаллами, так и ксеноморфными зернами. Чаще амфиболы образуют каймы вокруг клинопироксена или в сростании с биотитом замещают его (рис. 8, б). Всегда содержат включения апатита, ильменита, магнетита, биотита, сульфидов. Более мелкие зерна (до 0.2 мм) встречаются вместе с биотитом в интерстициях. Большинство амфиболов относится к магнезиальным и железистым роговым обманкам, паргаситу (рис. 9, табл. 5). Единичные составы соответствуют эдениту и магнезио-гастингситу. Амфиболы характеризуются умеренной магнезиальностью (X_{Mg} 0.56–0.68) и содержанием глинозема (Al_2O_3 7.0–8.9 мас.%). Вторичные амфиболы по составу соответствуют актинолиту.

Плагиоклазы представлены тремя генерациями, к которым отнесены: 1) относительно высококальциевые (An_{50-52}) ядра кристаллов (рис. 8, а, рис. 10); 2) ситовидные зональные кристаллы (рис. 8, в, з, рис. 10); 3) каймы среднего и кислого состава (An_{25-49}) (рис. 10, табл. 5). Зональность плагиоклаза проявлена в крупных и средних кристаллах в виде резкого уменьшения анортитового минала от центра к краю (от 52 до 24%). В ситовидных плагиоклазах (рис. 8, в, з) включения выполнены преимущественно магнетитом, биотитом, роговой обманкой. Плагиоклаз также содержит включения биотита, калиевого полевого шпата, апатита, рудных минералов (Петракова, Терентьев, 2018).

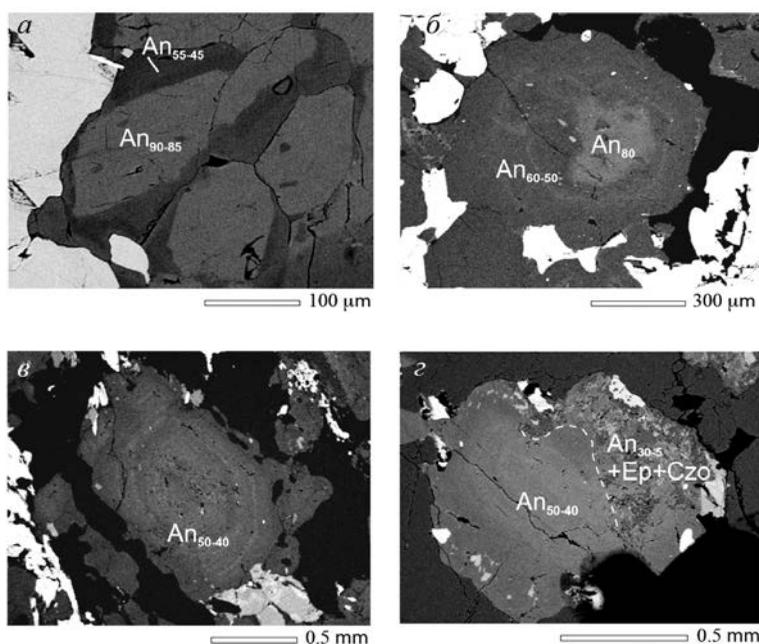


Рис. 7. Зональные плагиоклазы кааламского комплекса. Изображения в отраженных электронах.

а – две генерации плагиоклаза в анортитовом габбро (обр. 324), *б* – две генерации плагиоклаза в габбродиорите (обр. 325), *в* – осцилляторно-зональный плагиоклаз (обр. 318), *з* – две генерации плагиоклаза в тоналите (обр. 318).

Fig. 7. Zonal plagioclases in the Kaalamo complex. BSE images.

a – two generations of plagioclase in anorthite gabbro (sample 324), *b* – two generations of plagioclase in gabbrodiorite (sample 325), *v* – oscillatory-zonal plagioclase (sample 318), *z* – two generations of plagioclase in tonalite (sample 318).

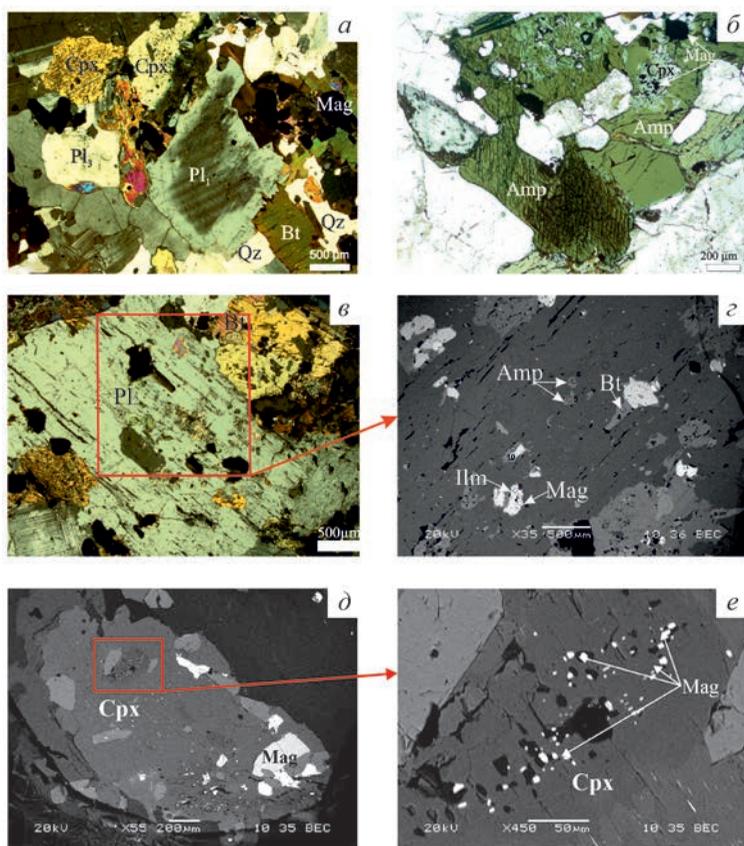


Рис. 8. Микрофотографии прозрачно-полированных шлифов пород потуданского комплекса. *a* – зональный плагиоклаз с высококальциевым ядром (Pl_1), клинопироксен с включениями роговой обманки и магнетита, плагиоклаз третьей генерации (Pl_3); *b* – клинопироксен с включениями магнетита и ксеноморфной каймой амфибола; *в, z* – ситовидный плагиоклаз с включениями в проходящем свете и в режиме отраженных электронов; *д, e* – ситовидный клинопироксен с многочисленными включениями зерен магнетита (изображения в отраженных электронах).

Fig. 8. Microphotographs of transparently polished thin sections of rocks in the Potudan complex. *a* – zoned plagioclase with a Ca-rich core (Pl_1), clinopyroxene with inclusions of hornblende and magnetite, third generation plagioclase (Pl_3); *b* – clinopyroxene with magnetite inclusions and with a xenomorphic amphibole rim; *в, z* – sieve-like plagioclase with inclusions, image in transmitted light and BSE image; *д, e* – sieve-like clinopyroxene with numerous inclusions of magnetite grains, BSE images.

КРИТЕРИИ РАЗДЕЛЕНИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ И МЕТАМОРФИЧЕСКИХ МИНЕРАЛОВ

Морфогенетические критерии. Большинство темноцветных минералов массива Кааламо незональные или слабо зональные. Однако в некоторых зернах клинопироксена (обр. 556) наблюдается осцилляторная зональность, вызванная субмикронными включениями (рис. 11, *a*). Осцилляторную зональность имеют также плагиоклазы (рис. 7, *б, в*; рис. 11, *б*). Существует ряд гипотез образования осцилляторной зональности, но чаще исследователи склоняются к ее магматической природе (L'Heureux, Fowler, 1994; Shcherbakov et al., 2010; Terpley et al., 2020). Мы также предполагаем

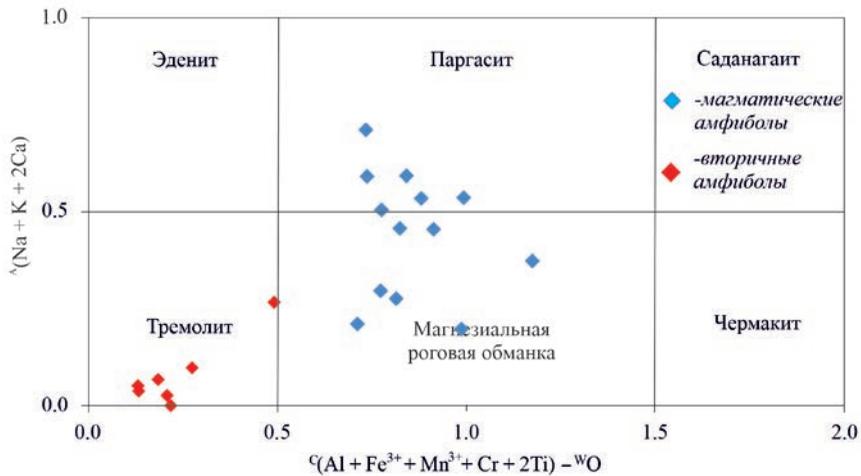


Рис. 9. Составы амфиболов потуданского комплекса.
 Fig. 9. Compositions of amphiboles of the Potudan complex.

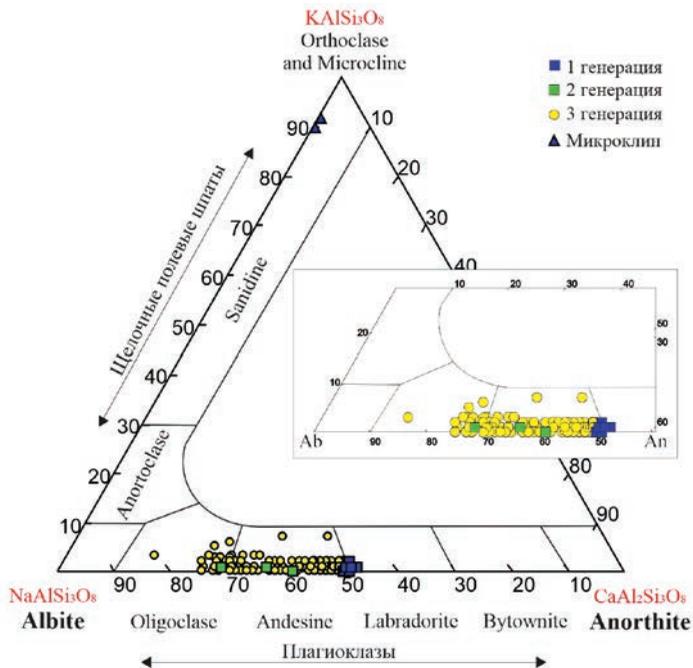


Рис. 10. Диаграмма Ab–Or–An (Deer et al., 1992) с фигуративными точками составов полевых шпатов пород потуданского комплекса.
 Fig. 10. Ab–Or–An diagram (Deer et al., 1992) with compositions of feldspar in the Potudan complex rocks.

Таблица 5. Химические составы плагиоклазов, клинопироксенов и амфиболов из кварцевого монцогаббро-гранодиоритового массива Потудань**Table 5.** Chemical compositions of plagioclase, clinopyroxene and amphibole from the quartz monzogabbro-granodiorite massive Potudan

Образец	6418/ 62.5	6418/ 62.5	6416/ 62	6416/ 62	6416/ 62	6418/ 62.5	6418/ 66	6418/ 66	8003/ 400	6418/ 62.5	6418/ 62.5	6418/ 62.5	6418/ 62.5
Минерал	Pl	Pl	Pl	Pl	Pl	Cpx	Cpx	Cpx	Cpx	Hbl	Hbl	Hbl	Hbl
Номер анализа	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO ₂	58.50	56.92	60.22	55.17	61.59	52.69	52.91	52.26	51.51	44.80	45.57	48.77	45.43
TiO ₂	—	—	—	—	—	0.38	—	0.10	0.37	2.05	1.82	0.25	1.83
Al ₂ O ₃	26.54	27.55	24.52	28.06	24.14	0.82	1.00	0.94	2.10	8.02	7.89	6.15	8.15
Cr ₂ O ₃	—	—	—	—	—	0.06	0.06	0.10	—	—	—	—	—
FeO	0.23	0.02	—	—	0.38	10.91	9.74	10.21	10.60	17.03	16.61	17.22	17.08
MnO	—	—	—	—	—	0.50	0.44	0.43	0.42	0.32	0.25	0.30	0.41
MgO	—	—	—	—	—	12.08	12.61	13.45	13.25	11.77	11.56	12.37	11.15
CaO	7.93	9.09	6.57	9.73	5.28	22.17	22.64	21.43	19.89	10.96	11.43	11.76	11.53
Na ₂ O	6.67	6.20	7.79	5.88	8.45	0.26	0.77	0.71	0.55	1.93	1.71	0.71	1.22
K ₂ O	0.23	0.05	—	—	0.46	—	—	0.03	—	1.11	1.15	0.47	1.20
Сумма	100.10	99.83	99.10	98.84	100.30	99.87	100.17	99.66	98.69	97.99	97.99	98.00	98.00
Коэффициенты в формулах													
Si ⁴⁺	2.62	2.56	2.71	2.51	2.73	1.99	1.97	1.96	1.95	6.63	6.77	7.10	6.74
Ti ⁴⁺	—	—	—	—	—	0.01	—	0.00	0.01	0.23	0.20	0.03	0.20
Al ³⁺	1.40	1.46	1.30	1.50	1.26	0.04	0.04	0.04	0.09	1.40	1.38	1.06	1.42
Cr ³⁺	—	—	—	—	—	0.00	0.00	0.00	—	—	—	—	—
Fe ²⁺	0.01	0.00	—	—	0.00	0.35	0.24	0.23	0.31	1.46	1.72	1.36	1.67
Fe ³⁺	0.00	0.00	—	—	0.01	0.00	0.06	0.09	0.02	0.65	0.34	0.74	0.45
Mn ²⁺	—	—	—	—	—	0.02	0.01	0.01	0.01	0.04	0.03	0.04	0.05
Mg ²⁺	—	—	—	—	—	0.68	0.70	0.75	0.75	2.60	2.56	2.68	2.47
Ca ²⁺	0.38	0.44	0.32	0.47	0.25	0.90	0.91	0.86	0.81	1.74	1.82	1.83	1.83
Na ⁺	0.58	0.54	0.68	0.52	0.73	0.02	0.06	0.05	0.04	0.55	0.49	0.20	0.35
K ⁺	0.01	0.00	—	—	0.03	—	—	0.00	—	0.21	0.22	0.09	0.23
Сумма	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	4.00	4.00	4.00	4.00	15.50	15.53	15.12	15.41
An	0.40	0.45	0.32	0.48	0.26								
En						0.35	0.38	0.41	0.40				
Fs						0.18	0.13	0.12	0.17				
Wo						0.47	0.49	0.47	0.43				

Примечание. Формулы рассчитаны на 5 катионов (плагиоклаз), 4 катиона (пироксен), 13 катионов (амфибол).

магматическое происхождение тех пироксенов и плагиоклазов, которые не имеют осцилляторной зональности, но по своему химическому составу сходны с осцилляторно-зональными кристаллами и относятся с ними к одной генерации.

Ортопироксены пород первой и второй фазы внедрения однозначно являются магматическими минералами, поскольку P – T параметры метаморфизма пород кааламского комплекса были слишком низкими для образования этого минерала метаморфическим путем (Саранчина, 1949; Геология..., 2000; Ладожская..., 2020). Магматическими также можно считать и клинопироксены габброноритов второй фазы внедрения, т. к. они находятся в одном парагенезисе с ортопироксенами (рис. 11, в). Такой вывод нельзя сделать для клинопироксенов первой фазы внедрения из-за сильной измененности пород, которая затушевывает первичные взаимоотношения минералов.

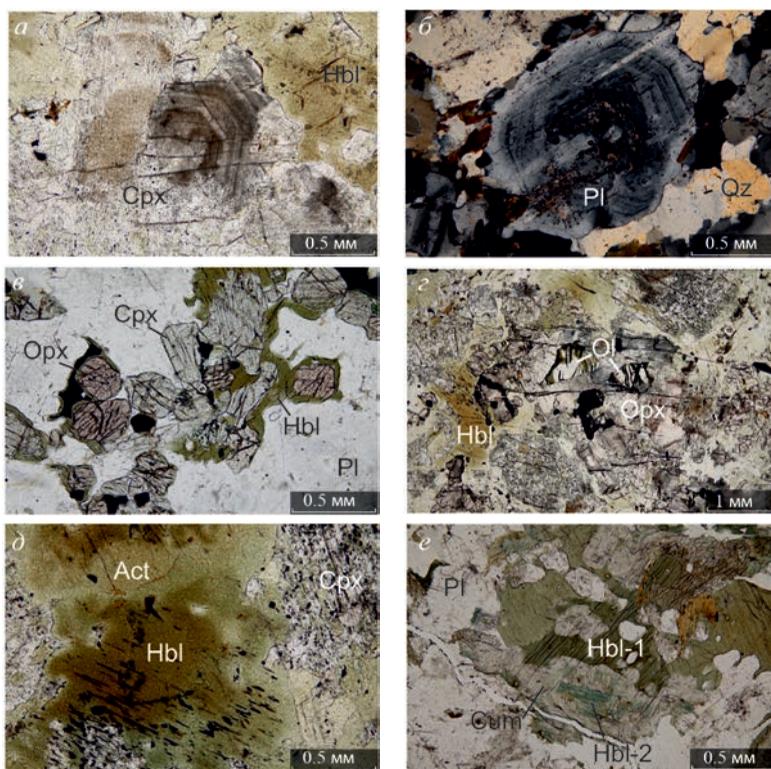


Рис. 11. Особенности взаимоотношений минералов кааламского комплекса.

a – осцилляторно-зональный клинопироксен (оливиновый вебстерит, первая фаза); *б* – осцилляторно-зональный плагиоклаз (тоналит, третья фаза); *в* – парагенные орто- и клинопироксены (габбродиорит, вторая фаза); *г* – включения оливина в ортопироксене (оливиновый вебстерит, первая фаза); *д* – две генерации амфибола (оливиновый вебстерит, первая фаза); *е* – две группы амфибола (габбродиорит, вторая фаза). Изображения в проходящем свете без анализатора (*a*, *в*–*е*), с анализатором (*б*).

Fig. 11. Character of relationships between minerals of the Kaalamo complex.

a – oscillatory-zonal clinopyroxene (olivine websterite, first phase); *b* – oscillatory-zonal plagioclase (tonalite, third phase); *v* – paragenetic ortho- and clinopyroxenes (gabbrodiorite, second phase); *g* – olivine inclusions in orthopyroxene (olivine websterite, first phase); *d* – two generations of amphibole (olivine websterite, first phase); *e* – two groups of amphibole (gabbrodiorite, second phase). Transmitted light without analyzer (*a*, *v*–*e*), with analyzer (*b*).

Таблица 6. Температуры кристаллизации минералов массива Кааламо**Table 6.** Crystallization temperatures of minerals from the Kaalamo massif

Минеральные термобарометры			Ol-Cpx	Cpx-Orx			Hbl-Pl					
Калибровки			Loucks, 1996	Wells, 1977	Putirka, 2008		Holland, Blundy, 1994			Holland, Blundy, 1994		
					(Mg# Cpx > 0.75)	(Mg# Cpx < 0.75)	(без кварца)			(с кварцем)		
							An ₃₀	An ₄₀	An ₅₀	An ₃₀	An ₄₀	An ₅₀
<i>Магматический этап</i>												
1 фаза	Обр. 555	Оливиновый клинопироксенит	870–990	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	Обр. 556	Оливиновый вебстерит	900–980	840–860	810–840	–	–	–	–	–	–	–
	Обр. 557	Оливиновый клинопироксенит	840–960	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	Обр. 079-58	Оливиновый клинопироксенит	860–1110	785–975	770–1000	–	–	–	–	–	–	–
2 фаза	Обр. 325	Габбродиорит	–	800–930	–	800–870	–	–	–	–	–	820–825
	Обр. 470	Габбродиорит	–	790–920	–	800–880	–	–	–	–	–	–
	Обр. 472-1	Габбродиорит	–	810–920	–	800–880	–	–	–	–	–	835–855
	Обр. 343	Габбродиорит	–	–	–	–	–	–	–	–	–	820–825
<i>Постмагматический этап</i>												
1 фаза	Обр. 556	Оливиновый вебстерит	–	750–785	660–760	–	–	–	–	–	–	–
	Обр. 079-58	Оливиновый клинопироксенит	–	685–770	690–750	–	–	–	–	–	–	–
2 фаза	Обр. 325	Габбродиорит	–	770–800	–	740–800	–	–	–	–	–	730–805
	Обр. 470	Габбродиорит	–	720–800	–	710–800	–	–	–	–	–	–
	Обр. 472-1	Габбродиорит	–	–	–	780–800	–	–	–	–	–	715–795
	Обр. 343	Габбродиорит	–	–	–	–	–	–	–	–	–	670–780
3 фаза	Обр. 318	Тоналит	–	–	–	–	–	–	535–680	550–710	565–740	–
<i>Метаморфический этап</i>												
1 фаза	Обр. 556	Оливиновый вебстерит	–	620–690	600–620	–	–	–	–	–	–	–
	Обр. 079-58	Оливиновый клинопироксенит	–	540–635	600–670	–	–	–	–	–	–	–
	Обр. 337	Габбро	–	–	–	–	550–625	580–660	610–690	–	–	–
	Обр. 324	Анортитовое габбро	–	–	–	–	555–610	585–645	610–680	–	–	–

Таблица 6. Окончание

Минеральные термобарометры			Ol-Cpx	Cpx-Orx			Hbl-Pl					
Калибровки			Loucks, 1996	Wells, 1977	Putirka, 2008		Holland, Blundy, 1994			Holland, Blundy, 1994		
					(Mg# Cpx > 0.75)	(Mg# Cpx < 0.75)	(без кварца)			(с кварцем)		
					An ₃₀	An ₄₀	An ₅₀	An ₃₀	An ₄₀	An ₅₀		
2 фаза	Обр. 325	Габбродиорит	—	690–710	—	645–665	—	—	—	—	—	—
	Обр. 470	Габбродиорит	—	590–600	—	610–630	—	—	—	—	—	—
	Обр. 343	Габбродиорит	—	—	—	—	—	—	—	—	—	470–640

В породах первой фазы внедрения наблюдается оливин, образующий включения в ортопироксене (обр. 556) (рис. 11, *з*). Поскольку ортопироксен по происхождению может быть только магматическим, то и подобные включения в нем можно было бы считать магматическими. Однако такому выводу противоречат эмпирические и расчетные данные: существенно железистые оливины нельзя получить в ходе кристаллизации из расплавов, из которых возникли породы кааламского комплекса (см. ниже раздел «Критерии соответствия реальных составов минералов модельным»). Кроме того, оливин такого состава не равновесен с клинопироксенами, что следует из заниженных оценок температуры его кристаллизации (см. ниже раздел «Термобарометрические критерии»).

Некоторые минералы пород кааламского комплекса можно уверенно считать метаморфическими. К ним относятся поздние генерации амфиболов в породах первой и второй фазы внедрения (рис. 11, *д, е*). Амфиболы второй генерации первой фазы внедрения представлены актинолитом. Актинолит неустойчив при высокой температуре, поэтому не может быть магматическим минералом (Jenkins, Vozhilov, 2003). Амфиболы второй группы второй фазы внедрения представлены железистой роговой обманкой, актинолитом и куммингтонитом. Они образуют волокнистые агрегаты, развивающиеся по кристаллам ортопироксена и клинопироксена. Подобная морфология указывает на кристаллизацию амфиболов на постмагматической стадии. Метаморфическое происхождение имеет и плаггиоклаз второй генерации третьей фазы внедрения, представленный олигоклазом-альбитом An_{30–5} (рис. 7, *з*). Об этом свидетельствует его принадлежность к единому парагенезису с наложенным эпидотом и клиноцоизитом.

Порфириовидная, неравномерно зернистая структура пород Потуданской интрузии предполагает кристаллизацию расплава в малоглубинных условиях, что способствует относительно быстрому остыванию магмы. Последнее определяет появление вышеописанных структурно-текстурных особенностей пород (рис. 8).

Термобарометрические критерии. Расчет температурного профиля остывания фаз внедрения пород кааламского комплекса показал, что скорости остывания заметно различаются. У первой и третьей фазы снижение температуры от ликвидусных значений до значений, характерных для метаморфизма, происходило примерно за 100–200 тысяч лет, тогда как у второй фазы — за 400–500 тысяч лет. Эти оценки соответствуют объемам, занимаемым породами разных фаз: чем больше объем породы, тем медленнее скорость охлаждения. Не исключено, что отсутствие структур распада в клинопироксенах первой фазы и их наличие в клинопироксенах второй фазы связано с разной скоростью остывания.

Оливин-клинопироксеновый геотермометр (Loucks, 1996) выявил самые высокие температуры (до 1100 °С) (табл. 6, рис. 12). Большинство температур попало в интервал 900–950 °С, что позволяет сделать вывод либо о кристаллизации оливина на поздних стадиях магматического этапа, либо об отсутствии равновесия между оливином и клинопироксеном.

Большинство температур, рассчитанных с помощью двупироксенового геотермометра для пород первой фазы, попали в интервал 750–850 °С. Максимальная температура составила 1000 °С. Для пород второй фазы рассчитанные температуры соста-

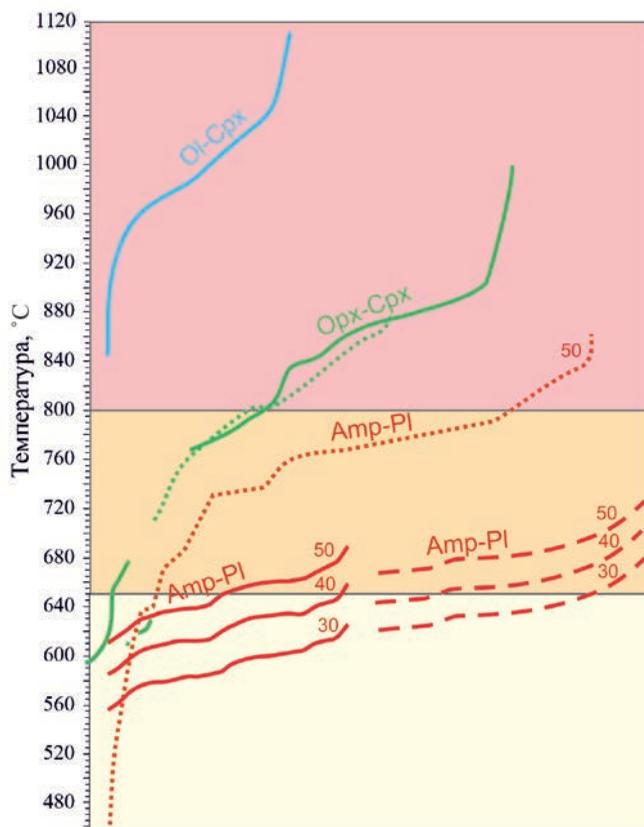


Рис. 12. Результаты термометрии пород кааламского комплекса.

Термобарометры: Ol-Cpx (Loucks, 1996), Opx-Cpx (Putirka, 2008), Amp-Pl (Holland, Blundy, 1994). Сплошными линиями показаны температуры, полученные для пород первой фазы, коротким пунктиром – для пород второй фазы, длинным пунктиром – третьей. Красное поле соответствует температуре магматического этапа формирования минеральных парагенезисов, оранжевое – постмагматического, желтое – метаморфического. Номера соответствуют номеру плагиоклаза, используемого в расчетах (объяснения в тексте).

Fig. 12. Results of mineral thermometry for the rocks of the Kaalamo complex.

Geothermometers: Ol-Cpx (Loucks, 1996), Opx-Cpx (Putirka, 2008), Amp-Pl (Holland, Blundy, 1994). Solid lines show temperatures obtained for rocks of the first phase, short dotted lines show temperatures obtained for rocks of the second phase, long dotted lines show temperatures obtained for rocks of the third phase. Red field, temperatures of the magmatic stage, orange field, temperatures of the post-magmatic stage, yellow field, temperatures of the metamorphic stage. Numbers correspond to the compositions of plagioclase used in calculations (see text for explanation).

вили 770–870 °С. Эти температуры интерпретируются как магматические. Для пород обеих фаз были получены и более низкие температуры (600–650 °С), соответствующие метаморфическому процессу.

Расчет температур с помощью геотермометров «оливин-расплав» и «ортопироксен-расплав» (Putirka, 2008) показал, что равновесие между минералами и гипотетическим расплавом (состав которого определялся по валовому составу породы) отсутствует, что можно объяснить образованием пород в ходе фракционной, а не равновесной кристаллизации.

Для оценки температуры с помощью амфибол-плагиоклазового геотермометра (табл. 6) для кварцсодержащих и для бескварцевых пород были использованы три возможных состава плагиоклаза: An_{50} , An_{40} и An_{30} . На основе расчетов были построены температурные кривые (рис. 12). В породах первой фазы внедрения затруднительно определить, с каким именно плагиоклазом сосуществует амфибол. В образце 324 он, вероятнее всего, находился в парагенезисе с каймами зональных кристаллов (ядра – An_{90-80} , каймы – An_{50-40}). В образце 337 он мог сосуществовать как с An_{50-40} , так и с An_{30} . Полученные температуры, за редким исключением, не превышают 670 °С, что в целом соответствует температуре регионального метаморфизма амфиболитовой фации.

В породах второй фазы амфибол, образующий обрастания вокруг кристаллов ортопироксена и клинопироксена, сосуществует с плагиоклазом An_{50} . Мы можем предполагать это достаточно уверенно, поскольку в наименее измененных породах, не содержащих амфиболов второй генерации, плагиоклаза кислее An_{50} не встречено. Полученный диапазон температур (720–850 °С) позволяет предположить позднемагматическую природу этих амфиболов. Амфиболы второй генерации, образующие волокнистые агрегаты, развивающиеся по кристаллам пироксенов, исходя из петрографических наблюдений, имеют явно вторичную, постмагматическую или метаморфическую природу.

В породах третьей фазы внедрения амфиболы, если предполагать их магматическую природу, должны сосуществовать с плагиоклазом An_{50-40} (магматический плагиоклаз с осцилляторной зональностью). В таком случае температуры кристаллизации этих амфиболов (640–720 °С) оказываются достаточно низкими, чтобы быть магматическими. Если предполагать метаморфическую природу этих амфиболов, то они должны сосуществовать с плагиоклазом An_{30} и ниже. Тогда рассчитанная температура их кристаллизации составит 620–650 °С, что отвечает условиям регионального метаморфизма.

Температуры ликвидуса для пород массива Потудань оценены по геотермометру клинопироксен-расплав (Putirka, 2008) в диапазоне ~ 1050–1150 °С. Составы центральных частей кристаллов клинопироксена показывают температуру кристаллизации 1047–1154 °С, а краевые части – 1076–1114 °С. Оценки температур по амфибол-плагиоклазовому геотермометру показывают субликвидусные значения в пределах 700–850 °С. При этом фиксируется снижение температуры по составам амфибола от центра к краю кристаллов от 850 °С до 715 °С.

Геохимические критерии. По химическому составу оливина можно определить его магматическую или метаморфическую природу. Состав магматического оливина, как правило, достаточно магнезиальный. Метаморфический же оливин может быть как магнезиальным, так и железистым. Железистый состав оливина массива Кааламо (табл. 2, рис. 3) отражает его метаморфическую природу.

С. Бхаттачарья (Bhattacharya, 1971) предложил диаграмму $MgO + FeO + Fe_2O_3$ (Орх) – Al_2O_3 (Орх) для разделения ортопироксенов на магматические и метаморфические. Позднее эта диаграмма была пересмотрена Ф. Ритмайером (Rietmeijer, 1983), выделившим на ней переходную зону. Он также предложил диаграмму

$(\text{Fe}_2 + / (\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}) - 100\text{Ca} / (\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Fe}^{2+}))$, более точно разделяющую составы ортопироксенов, сосуществующих с богатым Са клинопироксеном.

Нами составы ортопироксенов кааламского комплекса были нанесены на обе диаграммы (рис. 13). Примерно половина точек составов ортопироксенов легла в область магматических, половина – в переходную зону. На диаграмме, предложенной Ф. Ритмайером, составы пироксенов также разделились примерно пополам по двум полям (рис. 13). Этот факт идет вразрез с нашими представлениями о том, что все ортопироксены кааламского комплекса магматические. Однако сам Ф. Ритмайер отмечает, что субсолидусные реакции в магматических ортопироксенах могут сдвигать их составы в область метаморфических (Rietmeijer, 1983). О том, что такое переуравновешивание имело место, могут свидетельствовать относительно низкие температуры (850–650 °С), полученные с помощью дупироксенового геотермометра.

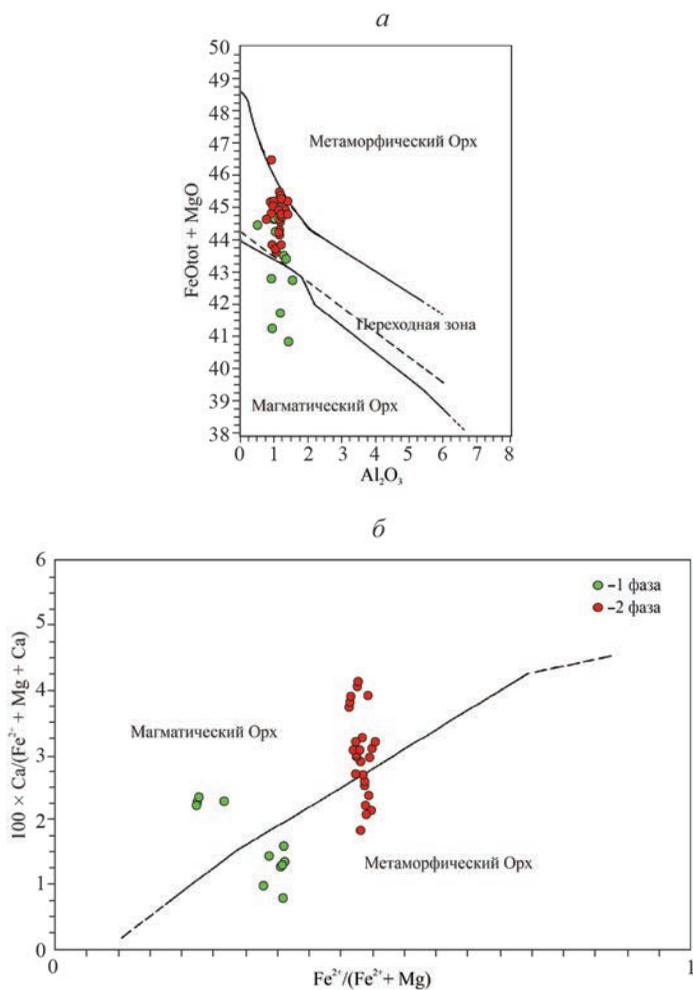


Рис. 13. Диаграммы для разделения магматического и метаморфического ортопироксена (*а* – по Bhattacharyya, 1971; *б* – по Rietmeijer, 1983).

Fig. 13. Discrimination plot of magmatic and metamorphic orthopyroxene (*a*, after Bhattacharyya, 1971; *b*, after Rietmeijer, 1983).

Критерии соответствия реальных составов минералов модельным. С помощью численного моделирования процессов магматического минералообразования можно определить, какие составы минералов можно ожидать в породе при кристаллизации из расплава с известным (или предполагаемым) составом. Совпадение модельных составов с составами реально наблюдаемых минералов в породе будет дополнительным критерием в пользу магматической природы таких минералов.

Оливин. Для моделирования кристаллизации этого минерала были взяты четыре состава оливинсодержащих пород первой фазы массива Кааламо (перидотит – обр. 079-307, оливиновые клинопироксениты – обр. 079-58 и 555, оливиновый вебстерит – обр. 556), а также усредненный состав пород первой фазы (23 анализа) по ранее опубликованным данным (табл. 1).

При моделировании состава оливина (Fo_{95-78}) он совпадает с реальным составом (Fo_{84-82}) для перидотита (обр. 079-307). Но для других составов расплавов реальные составы оливина оказываются более железистыми по сравнению с теми, которые получаются в модельных расчетах. Так, при моделировании кристаллизации оливинового клинопироксенита (обр. 079-58) модельный состав оливина отвечает Fo_{92-76} , тогда как реальный оливин имеет состав Fo_{73-64} . Из расплава с составом оливинового клинопироксенита (обр. 555) кристаллизуется оливин с Fo_{92-72} при реальном составе Fo_{65-63} , а из оливинового вебстерита (обр. 556) – Fo_{84-79} , тогда как реальный оливин содержит Fo_{58-56} . Аналогичным образом при моделировании усредненного состава пород первой фазы модельный состав оливина отвечает Fo_{90-81} и близок к реальным составам оливина из перидотита (обр. 079-307), хотя обычно состав оливина из пироксенитов кааламского комплекса более железистый.

Увеличение в модельных системах содержания воды в расплаве (до 4%), а также давления (до 8–10 кбар) и фугитивности кислорода (до буфера NNO) не приводит к появлению железистого оливина. Полученный результат свидетельствует о метаморфической природе оливина в пироксенитах массива Кааламо. Можно предположить, что магматический оливин сохранился только в наиболее магнезиальных породах массива (перидотитах).

Содержания основных компонентов оливина – фаялита и форстерита – варьируют в очень широких пределах. В работе (Плечов и др., 2018) анализируются условия появления оливина с $X_{Mg} > 0.96$. Появление такого оливина в магматических породах объясняется окислением пород или низкотемпературным переуравновешиванием минеральных фаз. По данным разных авторов, окисление оливина происходит при температурах 400–500 °C (Del Moro et al., 2013) или 650 °C (Blondes et al., 2012). Экстремально магнезиальный оливин из хромититов образуется при температуре 625–650 °C (Плечов и др., 2018). Такие данные на первый взгляд противоречат существующим представлениям об увеличении магнезиальности оливина в магматических породах с ростом температуры. Однако следует иметь в виду, что для большинства проявлений экстремально магнезиального оливина в магматических породах характерна его перекристаллизация или переуравновешивание при низкой температуре (Плечов и др., 2018). При этом, чем ниже температура перекристаллизации, тем более магнезиальный оливин образуется. Важно то, что высокомагнезиальный оливин появляется в результате десерпентинизации породы. Поскольку в результате серпентинизации первичного оливина часто образуется магнетит, метаморфический оливин, возникший в процессе десерпентинизации, становится более магнезиальным. Таким образом, железистый оливин массива Кааламо образовался, вероятно, в результате перекристаллизации высокомагнезиального магматического оливина на метаморфическом этапе, при этом серпентинизация оливина не происходила.

Возникает вопрос: почему оливин, образующий включения в ортопироксене (обр. 556), тоже подвергся перекристаллизации (так как имеет железистый состав), в то время как ортопироксен сохранил свою магматическую природу? Возможно это

связано с тем, что ортопироксен является достаточно инертным минералом и сохраняет состав, отвечающий высокой температуре, в то время как оливин часто бывает подвержен перекристаллизации (Dohmen et al., 2016). Мы предполагаем, что оливин из включений в ортопироксене изменил свой состав в результате обмена феррическими компонентами с ортопироксеном, тогда как последний сохранил свой первично-магматический состав.

Пироксен. Для термодинамического моделирования были взяты три состава пироксеносодержащих пород первой фазы Кааламо (оливиновые клинопироксениты – обр. 079-58 и 555, оливиновый вебстерит – обр. 556) и один состав породы второй фазы (габбродиорит – обр. 325).

По расчетам, в оливиновом клинопироксените (обр. 079-58) магнезиальность клинопироксена X_{Mg} варьирует в пределах 0.95–0.66. Наблюдаемые значения X_{Mg} заключены в интервале 0.92–0.82. В оливиновом клинопироксените (обр. 555) модельные и наблюдаемые значения X_{Mg} равны 0.94–0.73 и 0.88–0.83 соответственно. В оливиновом вебстерите (обр. 556) – 0.94–0.75 и 0.83–0.78 соответственно. Модельный состав ортопироксена в этом образце более магнезиальный (X_{Mg} 0.90–0.71), чем реальный (X_{Mg} 0.67–0.64).

При расчете кристаллизации габбродиорита второй фазы внедрения (обр. 325) моделируется только появление клинопироксена, хотя в породе также присутствует ортопироксен. Наиболее приближенный к реальному составу клинопироксен (X_{Mg} 0.74–0.63) получается при фракционной кристаллизации 50% расплава. В этом случае рассчитанное значение X_{Mg} составляет 0.80–0.62.

Таким образом, модельные составы пироксенов в целом совпадают с составами, наблюдаемыми в породах. Это позволяет предположить, что большинство пироксенов в породах кааламского комплекса имеет магматическую природу.

Плагиоклаз. Для моделирования кристаллизации плагиоклаза были взяты два состава пород первой фазы внедрения интрузии Кааламо (габбро – обр. 337, анортитовое габбро – обр. 324) и один из второй фазы (габбродиорит – обр. 325).

В габбро (обр. 337) наблюдается две генерации плагиоклаза (An_{70-60} и An_{20}). Модельный состав плагиоклаза из этого образца (An_{88-67}) близок к составу плагиоклаза первой генерации. Можно предположить, что первая генерация плагиоклаза в этой породе имеет магматическую природу, а вторая – метаморфическую.

В анортитовом габбро (обр. 324) также наблюдаются две генерации плагиоклаза: ядра зональных кристаллов (An_{90-85}) и каймы (An_{65-45}). Модельный состав плагиоклаза соответствует An_{93-59} . Таким образом, первая генерация плагиоклаза имеет магматическую природу, о происхождении второй генерации по результатам моделирования судить затруднительно. Возможно, кристаллизация первой генерации (основного плагиоклаза) происходила в некоей промежуточной камере, затем эти кристаллы были перемещены в основную камеру, где в результате взаимодействия с более кислым расплавом образовались каймы, относящиеся ко второй генерации.

В габбродиорите второй фазы внедрения (обр. 325) также наблюдается две генерации плагиоклаза. К первой генерации относятся ядра зональных кристаллов An_{80} , ко второй – каймы An_{60-50} с осцилляторной зональностью и незональные кристаллы An_{50} . В ходе моделирования при ликвидусных температурах были получены кристаллы состава An_{88} , что отвечает плагиоклазу первой генерации. При условии кристаллизации 50% расплава наиболее поздний плагиоклаз отвечает составу An_{53} , что соответствует плагиоклазу второй генерации. Таким образом, можно считать, что обе генерации плагиоклаза имеют магматическое происхождение. Можно также предположить, что образование зональных кристаллов в этой породе происходило по той же схеме, что и в анортитовом габбро (обр. 324).

Таблица 7. Сводная таблица критериев выделения магматических и метаморфических минералов
Table 7. Table with list of criteria for discrimination metamorphic and magmatic minerals

Минерал	Критерии	Магматический генезис	Метаморфический генезис	Оценка эффективности критериев	Примечание
оливин	морфогенетические	+	?	Ошибочные результаты	Ошибочен без учета состава минерала
	геохимические	+	+	Эффективен	Железистый оливин – признак метаморфического генезиса
	термобарометрические	+	-	Ошибочные результаты	Магматические температуры
	термодинамические	+	+	Эффективен	Составы оливина отвечают магматическим только в перидотитах
ортопироксен	морфогенетические	+	-	Эффективен	Метаморфизм ниже $P-T$ условий образования этого минерала
	геохимические	?	?	Трудно интерпретируемые результаты	Составы в полях как магматических, так и метаморфических минералов
	термобарометрические	+	+	Метаморфические температуры ошибочны	Широкий разброс значений температур образования
	термодинамические	?	?	Трудно интерпретируемые результаты	Моделируются более магнезиальные ортопироксены
клинопироксен	морфогенетические	+	?	Работает для некоторых зерен	Осцилляторная зональность – признак магматического генезиса
	геохимические			Не использовался	
	термобарометрические	+	+	Эффективен	Широкий разброс значений температур образования
	термодинамические	+	?	Работает для магматических составов	Соответствие расчетным температурам, реальным составам
плагиоклаз	морфогенетические	+	?	Работает для некоторых зерен	Осцилляторная зональность – признак магматического генезиса
	геохимические			Не использовался	
	термобарометрические	+	+	Эффективен	Широкий разброс значений температур образования
	термодинамические	+	+	Эффективен	Соответствие реальным составов модельным. Плагиоклазы $An < 30$ не моделируются – метаморфическая природа
амфибол	морфогенетические	?	+	Работает для некоторых зерен	Актинолит – метаморфический минерал
	геохимические	?	?	Трудно интерпретируемые результаты	Составы в полях как магматических, так и метаморфических минералов
	термобарометрические	+	+	Эффективен	Широкий разброс значений температур образования
	термодинамические			Не использовался	

Примечание. Знаком "+" показано наличие минералов магматического/метаморфического генезиса, знаком "-" – их отсутствие. Знаком "?" показан неоднозначный результат применения критерия, пустая клетка – отсутствие данных по данному критерию.

Поскольку метаморфические преобразования магматических пород широко проявлены, особенно в докембрийских комплексах, вопросу разделения минералов на группы магматических и метаморфических уделяется достаточно много внимания (Bard 1986; Chen et al., 1988; Keeditse et al., 2016; Fan et al., 2021). Отметим, что амфиболы из массива Кааламо на диаграмме Si–Ti (Fan et al., 2021) чаще попадают на границы полей магматических и метаморфических пород. Это еще раз указывает на то, что для подобного разделения одних только геохимических данных о составах минералов недостаточно, но требуется набор критериев (табл. 7).

ВЫВОДЫ

Для выделения групп магматических и метаморфических минералов в метаинтрузивных породах перспективными критериями для определения природы минералов могут быть морфогенетические, геохимические, термобарометрические и критерии соответствия реальных составов минералов модельным. В породах кааламского комплекса совместное применение вышеназванных критериев позволило выявить группы как магматических, так и метаморфических минералов, в числе которых оливин, пироксены, амфиболы и плагиоклазы.

Согласно расчетам, в магматических породах первой фазы внедрения из расплавов с пониженным содержанием SiO_2 кристаллизовался высокомагнезиальный оливин (Fo_{95-70}), клинопироксен и в подчиненном количестве ортопироксен. Из более кислых расплавов, наряду с клинопироксеном, образовался высококальциевый плагиоклаз (до An_{90}). Дальнейшая эволюция состава магмы привела к появлению кайм более кислого плагиоклаза (An_{65-45}). На постмагматическом этапе при остывании массива имело место переуравновешивание составов магматических минералов (оливина, пироксенов). При метаморфизме оливинсодержащих пород образовался существенно железистый оливин (до Fo_{55}), а амфибол как метаморфический минерал замещал магматические темноцветные минералы.

В породах второй фазы внедрения на магматическом этапе кристаллизовались клинопироксен, ортопироксен, плагиоклаз. При этом на ранних стадиях формировался высококальциевый плагиоклаз An_{80} , а на поздних – более натровый плагиоклаз An_{50} . На поздней стадии магматического этапа образовалась бурая роговая обманка, которая обрастает кристаллы орто- и клинопироксена. На постмагматическом этапе происходило переуравновешивание состава магматических минералов. В результате метаморфизма возникли вторичные амфиболы (сине-зеленая роговая обманка, куммингтонит, актинолит), а также хлорит, образующие псевдоморфозы по кристаллам орто- и клинопироксена и иногда замещающие магматический амфибол.

В породах третьей фазы внедрения на магматическом этапе происходила кристаллизация плагиоклаза (An_{50-40}), кварца и не сохранившегося темноцветного минерала, вероятно, амфибола. На постмагматическом – метаморфическом этапе произошло замещение магматического темноцветного минерала сине-зеленым амфиболом и формирование более кислого плагиоклаза (An_{30-5}).

Магматические породы, подвергшиеся метаморфическим преобразованиям, содержат минералы разного генезиса, которые возникли на различных стадиях формирования пород. Знание природы этих минералов важно не только для понимания истории эволюции изучаемых пород, но и необходимо при использовании породообразующих минералов для изотопного датирования.

Авторы сердечно благодарят А.Б. Вревского (ИГГД РАН, Санкт-Петербург) и анонимного рецензента за исключительно доброжелательные и конструктивные предложения по улучшению первоначальной версии статьи.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИГГД РАН (№ FMUW-2022-0002) Мин-обнауки России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Анисимов Р.Л., Кириллова П.А., Балтыбаев Ш.К., Галанкина О.Л. Зональность плагиоклазов клинопироксенит-габбронорит-диоритового массива Кааламо (Северное Приладожье, Россия) // Труды Карельского научного центра РАН. **2022**. № 2. С. 50–69.
- Богачев В.А., Иваников В.В., Козырева И.В., Конопелько Д.Л., Левченков О.А., Шульдинер В.И. U–Pb цирконовое датирование синорогенных габбро-диоритовых и гранитоидных интрузий Северного Приладожья // Вестник СПбГУ. **1999а**. № 3. С. 23–31.
- Великославинский Д.А. Сравнительная характеристика регионального метаморфизма умеренных и низких давлений. Л.: Наука, **1972**. 190 с.
- Геологическое развитие глубинных зон подвижных поясов (Северное Приладожье) / Ред. Д.А. Великославинский. Л.: Наука, **1970**. 227 с.
- Геология и петрология свекофеннид Приладожья / Ред. В.А. Глебовицкий. СПб: Изд-во СПбГУ, **2000**. 200 с.
- Иващенко В.И., Голубев А.И. Золото и платина Карелии: формационно-генетические типы оруденения и перспективы. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, **2011**. 369 с.
- Кицул В.И. Петрология карбонатных пород ладожской формации. М.: Изд-во АН СССР, **1963**. 171 с.
- Лавров О.Б., Кулешевич Л.В. Перспективы поисков платиноидов в массивах Кааламского дифференцированного комплекса (Северное Приладожье, Карелия) // Отечественная геология. **2016**. № 3. С. 46–56.
- Ладожская протерозойская структура (геология, глубинное строение и минерагения) / Ред. Н.В. Шаров. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, **2020**. 435 с.
- Нагайцев Ю.В. Петрология метаморфических пород ладожского и беломорского комплексов. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, **1974**. 160 с.
- Петракова М.Е., Терентьев Р.А. Петрографические и минералогические признаки взаимодействия гранитоидных и габброидных магм плутона Потудань, Воронежский кристаллический массив. Вестник ВГУ. Серия: Геология. **2018**. № 1. С. 32–45.
- Петракова М.Е., Терентьев Р.А., Юрченко А.В., Савко К.А. Геохимия и геохронология палеопротерозойских кварцевых монцогаббро-монцодиорит-гранодиоритов плутона Потудань, Волго-Донской ороген // Вестник СПбГУ: Науки о Земле. **2022**. Т. 67(1). С. 74–96.
- Плечов П.Ю., Щербаков В.Д., Некрылов Н.А. Экстремально магнезиальный оливин в магматических породах // Геология и геофизика. 2018. Т. 59. № 2. С. 2129–2147.
- Саранчина Г.М. Петрология Кааламской интрузии (юго-западная Карелия) // Изв. Карело-Финск. научн.-иссл. базы АН СССР. **1949**. № 2. С. 57–80.

Igneous and Metamorphic Rock-Forming Minerals in Metagabbro of the Northern Ladoga Area and Criteria for Their Discrimination

R. L. Anisimov^{a,*}, M. E. Petrakova^a, S. K. Baltybaev^{a,b}, O. L. Galankina^a

^a*Institute of Precambrian geology and geochronology RAS, Saint Petersburg, Russia*

^b*Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia*

*e-mail: romjulleoanis@mail.ru

Morphology and compositions of minerals in metamorphized Early Proterozoic gabbroids of the Northern Ladoga area were studied with the purpose to identify criteria of their magmatic or metamorphic origin. These rock-forming minerals of the Kaalamsky complex are stable in the wide range of temperatures and pressure. To solve the problem, together with comparison with minerals from non-metamorphized rocks of the Potudan intrusion (Volga-Don orogen), there were used the data of petrographic study in as well as the data of mineral compositions and thermodynamic modeling. It was concluded that it is possible to distinguish groups of magmatic and metamorphic rock-forming minerals with help of morphogenetic, geochemical, and thermobarometric criteria, as well as criteria based on revealing the concordance between observed and modeled mineral compositions. Combined application of these criteria has allowed determining that rocks of Kaalamsky complex contain olivine, clinopyroxenes, amphiboles, plagioclases of magmatic origin, and also their metamorphic analogues.

Keywords: gabbroids, Northern Ladoga, genesis, olivine, pyroxenes, amphiboles, plagioclase, magmatic crystallization, metamorphism

REFERENCES

- Anderson J.L., Smith D.R. The effects of temperature and fO_2 on the Al-in-hornblende barometer. *Amer. Miner.* **1995**. Vol. 80. P. 549–559.
- Anisimov R.L., Kirillova P.A., Baltybaev S.K., Galankina O.L. Plagioclase zonation of clinopyroxenite-gabbro-norite-diorite Kaalamo massif (Northern Ladoga area, Russia). *Proc. Karelian Res. Centre RAS*. **2022**. N 2. P. 50–69 (in Russian).
- Ariskin A.A., Barmina G.S. COMAGMAT: Development of a magma crystallization model and its petrological applications. *Geochem. Int.* **2004**. Vol. 42. P. 1–157.
- Bard J.P. Microtextures of igneous and metamorphic rocks. Reidel: Dordrecht, **1986**. 261 p.
- Bhattacharyya C. An evaluation of the chemical distinctions between igneous and metamorphic orthopyroxenes. *Amer. Miner.* **1971**. Vol. 56. P. 499–506.
- Blondes M.S., Brandon M.T., Reiners P.W., Page F.Z., Kita N.T. Generation of forsteritic olivine ($FO_{99.8}$) by subsolidus oxidation in basaltic flows. *J. Petrol.* **2012**. Vol. 53. N 5. P. 971–984.
- Bogachev V.A., Ivanikov V.V., Kozyreva I.V., Konopelko D.L., Levchenkov O.A., Shuldiner V.I. U-Pb zircon dating of synorogenic gabbro-diorite and granitoid intrusions of the Northern Ladoga area. *Vestnik Saint Petersburg State University*. **1999a**. N 3. P. 23–31 (in Russian).
- Bottinga Y., Kudo A., Weill D. Some observations on oscillatory zoning and crystallization of magmatic plagioclase. *Amer. Miner.* **1966**. Vol. 51. P. 792–806.
- Chen G.Y., Sun D.S., Yin H.A. Genetic mineralogy and prospecting mineralogy. Chongqing: Chongqing Press, **1988**. 874 p. (in Chinese).
- Condie K.C., Pisarevsky S.A., Puetz S.J. LIPs, orogens and supercontinents: The ongoing saga. *Gondwana Research*. **2021**. Vol. 96. P. 105–121.
- Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. An introduction to the rock forming minerals (second edition). Essex: Longman Scientific and Technical. New York: Wiley, **1992**. 696 p.
- Del Moro S., Renzulli A., Landi P., La Felice S., Rosi M. Unusual lapilli tuff ejecta erupted at Stromboliduring the 15 March 2007 explosion shed light on the nature and thermal state of rocks forming the crater system of the volcano. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **2013**. Vol. 254. P. 37–52.
- Dohmen R., Heege J.H.T., Becker H.-W., Chakraborty S. Fe-Mg interdiffusion in orthopyroxene. *Amer. Miner.* **2016**. Vol. 101. P. 2210–2221.
- Fan S., Jin B., Yue W., Dang L., Wang M., Kong Q. Type and genesis of amphibole in the Huanghe River and Changjiang River estuaries and significance of its provenance. *Geosci. J.* **2021**. Vol. 25. P. 575–587.
- Faure G. Principles of isotope geology. New York: Wiley, **1977**. 464 p.
- Geological development of deep zones of mobile belts (Northern Ladoga region). Ed. by Velikoslavinsky D.A. Leningrad: Nauka, **1970**. 227 p. (in Russian).
- Geology and petrology of svecofennids in the Ladoga area. Ed. by Glebovitsky V.A. Saint Petersburg: Saint Petersburg State University Press, **2000**. 200 p. (in Russian).
- Goldstein S.J., Jacobsen S.B. Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material: implications for crustal evolution. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1988**. Vol. 87. P. 249–265.
- Haase C.S., Chadam J., Feinn D., Ortoleva P. Oscillatory zoning in plagioclase feldspar. *Science*. **1980**. Vol. 209. P. 272–274.
- Harloff C. Zonal structures in plagioclases. *Leidsche Geol. Mededeel.* **1927**. Vol. 2. P. 99–174.
- Hawthorne F.C., Oberti R., George E.H., Walter V.M., Robert F.M., John C. Schumacher, Mark D. Welch. Nomenclature of the amphibole supergroup. *Amer. Miner.* **2012**. Vol. 97. P. 2031–2048.
- Holland T., Blundy J. Non-ideal interactions in calcic amphiboles and their bearing on amphibole-plagioclase thermometry. *Contrib. Miner. Petrol.* **1994**. Vol. 116. N 4. P. 433–447.
- Ivaschenko V.I., Golubev A.I. Gold and platinum of Karelia: genetic types of mineralization and prospects. Petrozavodsk: Karelian Research Centre RAS, **2011**. 369 p. (in Russian).
- Jenkins D.M., Bozhilov K.N. Stability and thermodynamic properties of ferro-actinolite: A re-investigation. *Amer. J. Sci.* **2003**. Vol. 303(8). P. 723–752.
- Keeditse M., Hariharan R., Belyanin G., Fukuyama M., Tsunogae T. Primary magmatic amphibole in Archaean meta-pyroxenite from the Central Zone of the Limpopo Complex, South Africa. *South African J. Geol.* **2016**. Vol. 119. P. 607–622.
- Kitsul V.I. Petrology of carbonate rocks of the Ladoga formation. Moscow: USSR Academy of Sciences Press, **1963**. 171 p. (in Russian).
- L'Heureux I., Fowler A.D. A nonlinear dynamical model of oscillatory zoning in plagioclase. *Amer. Miner.* **1994**. Vol. 79. P. 885–891.
- Lavrov O.B., Kuleshevich L.V. Platinoid prospecting in the massifs of the Kaalamo differentiated complex (Northern Priladozhye, Karelia). *Domestic Geology*. **2016**. N 3. P. 46–56 (in Russian).
- Locock A.J. An Excel spreadsheet to classify chemical analyses of amphiboles following the IMA 2012 recommendations. *Comput. Geosci.* **2014**. Vol. 62. P. 1–11.

- Loucks R.R. A precise olivine-augite Mg-Fe-exchange geothermometer. *Contrib. Miner. Petrol.* **1996**. Vol. 125(2–3). P. 140–150.
- Meert J.G. What's in a name? The Columbia (Paleopangaea/Nuna) supercontinent. *Gondwana Research.* **2012**. Vol. 21. N 4. P. 987–993.
- Morimoto N., Fabries J., Ferguson A.K., Ginzburg I.V., Ross M., Seifert F.A., Zussman J., Aoki K., Gottardi G. Nomenclature of pyroxenes. *Amer. Miner.* **1988**. Vol. 73. P. 1123–1133.
- Mutch E.J.F., Blundy J.D., Tattitch B.C., Cooper F.J., Brooker R.A. An experimental study of amphibole stability in low-pressure granitic magmas and a revised Al-in-hornblende geobarometer. *Contrib. Miner. Petrol.* **2016**. Vol. 171. N 85. 27 p.
- Nagaytsev Yu. V. Petrology of metamorphic rocks of the Ladoga and White Sea complexes. Leningrad: Leningrad University Press, **1974**. 160 p. (*in Russian*).
- Petrakova M.E., Terentiev R.A. Petrographic and mineralogical evidence of felsic and mafic magmas interaction in the Potudan pluton, Voronezh crystalline massif. *Vestnik VSU. Ser. Geology.* **2018**. N 1. P. 32–45 (*in Russian*).
- Petrakova M.E., Terentiev R.A., Yurchenko A.B., Savko K.A. Geochemistry and geochronology of quartzmonzogabbro-monzodiorite-granodiorites of the Potudan pluton (Volga-Don orogen). *Vestnik Saint Petersburg State University. Earth Sci.* **2022**. Vol. 67(1). P. 74–96 (*in Russian*).
- Plechov P.Yu., Shcherbakov V.D., Nekrylov N.A. Extremely magnesian olivine in igneous rocks. *Russian Geol. Geophys.* **2018**. Vol. 59. P. 1702–1717.
- Poldervaart A., Hess H.H. Pyroxenes in the crystallization of basaltic magma. *J. Geol.* **1951**. Vol. 59(5) P. 472–489.
- Proterozoic Ladoga structure (geology, deep structure and mineral genesis). Ed. by Sharov N.V. Petrozavodsk: Karelian Research Centre RAS, **202**. 435 p. (*in Russian*).
- Putirka K. Thermometers and barometers for volcanic systems. *Rev. Miner. Geochem.* **2008**. Vol. 69 (1). P. 61–120.
- Rietmeijer F.J.M. Chemical distinction between igneous and metamorphic orthopyroxenes especially those coexisting with Ca-rich clinopyroxenes: a re-evaluation. *Miner. Mag.* **1983**. Vol. 47. P. 143–151.
- Saranchina G.M. Petrology of the Kaalamo intrusion (southwestern Karelia). *Proc. Karelo-Fin. Sci. Research Bases USSR Acad. Sci.* **1949**. N 2. P. 57–80 (*in Russian*).
- Shcherbakov V.D., Plechov P.Yu., Izbekov P.E., Shipman J.S. Plagioclase zoning as an indicator of magma processes at Bezmyanny Volcano, Kamchatka. *Contrib. Miner. Petrol.* **2010**. Vol. 162. P. 83–99.
- Tepley F.J., Davidson J.P., Tilling R.I., Arth J.G. Magma mixing, recharge and eruption histories recorded in plagioclase phenocrysts from El Chichon volcano, Mexico. *J. Petrol.* **2000**. Vol. 41. N. 9. P. 1397–1411.
- Terentiev R.A., Savko K.A., Petrakova M.E., Santosh M., Korish E.H. Paleoproterozoic granitoids of the Don terrane, East-Sarmatian Orogen: age, magma source and tectonic implications. *Precambrian Research.* **2020**. Vol. 346. P. 1–24.
- Velikoslavinsky D.A. Comparative characteristics of regional metamorphism of moderate and low pressures. Leningrad: Nauka, **1972**. 190 p. (*in Russian*).
- Wells P.A. Pyroxene thermometry in simple and complex systems. *Contrib. Miner. Petrol.* **1977**. Vol. 62. P. 129–139.
- Whitney D.L., Evans B.W. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *Amer. Miner.* **2010**. Vol. 95. P. 185–187.
- Wohletz K., Heiken G. Volcanology and Geothermal Energy. University of California Press, **1991**. 432 p.

ПЛАТИНОНОСНЫЕ Fe-Mn ОКЕАНИЧЕСКИЕ КОРКИ НА БАЗАЛЬТАХ: МИНЕРАЛОГИЯ, МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ

© 2024 Д. чл. **Н. С. Рудашевский¹**, **В. Н. Рудашевский^{1,*}**, **О. В. Аликин¹**

¹ООО «ЦНТ Инструментс», и. Революции, 69 литер И, Санкт-Петербург, 195176 Россия
**e-mail: vlad.rudashevsky@gmail.com*

Поступила в редакцию: 11.09.2023 г.
После доработки: 17.01.2024 г.
Принята к публикации: 14.02.2024 г.

Железо-марганцевая океаническая корка на базальтах гайота подводных гор Мидпасифик (Тихий океан, глубина 2486 м, химический состав: Mn 24.2 мас.%, Fe 12.6 мас.%, Ni 0.59 мас.%, Co 0.72 мас.%, Cu 0.13 мас.%; Pt 0.35 г/т, Pd 0.0052 г/т) изучена с помощью 3D-технологии минералогических исследований. В концентратах гидросепарации корки, кроме доминирующих вернадита и гётита, определены: 1) породообразующие и акцессорные минералы базальтов (клинопироксен, плагиоклаз, калиевый полевой шпат, биотит, ильменит, титаномагнетит, Тi-хромшпинелид, циркон, апатит); 2) сульфиды, аналогичные сульфидам из базальтовой подложки (пирит, халькопирит, борнит, халькозин, теннантит, «пентландит никелевый» Ni₄S₃, сфалерит, галенит, аргентит/акантит, молибденит); 3) самородные металлы (самородные железо, никель, медь, титан, вольфрам); 4) силициды железа (гупейит Fe₃Si, цзифенгит Fe₃Si₃ и хапкеит Fe₂Si); 5) минералы платиновой группы – неназванная фаза (Cu, Pt)₄Si и рустенбургит (Pt, Pd)₃ (Sn, Sb). Комплексы рудных минералов в базальтах и в Fe-Mn корках идентичны.

¹ 25 ноября 2023 г. после продолжительной болезни ушел из жизни наш коллега, доктор геол.-мин. наук Николай Семенович Рудашевский, в прошлом член редколлегии Записок РМО, член Комиссии РМО: по локальным методам исследований и по новым минералам и названиям минералов. Николай Семенович родился 24 июня 1944 г. в селе Костенеево Елабужского р-на Татарской АССР, в находящейся в эвакуации семье профессора биологического факультета ЛГУ Семена Евгеньевича Рудашевского. Окончив школу с золотой медалью, поступил в Ленинградский университет, участвовал в экспедициях на Камчатку, Кольский полуостров, в Республику Тыва, Карелию и с отличием окончил кафедру минералогии в 1965 г. В 1972 г. защитил кандидатскую диссертацию в Ленинградском горном институте, а в 1989 г. – докторскую диссертацию «Платиноиды в породах ультрамафитовых формаций (минералогия и генезис)» во ВСЕГЕИ. В разные годы работал в Институте «Гипроникель» (1965–1978), Севзапгеологии (1978–1984), ВСЕГЕИ (1984–1990), ОАО «Механобр-Аналит» (1990–2000), Радиовом институте им. В.Г. Хлопина (2001–2016). Опубликовал более 300 работ в российских и зарубежных журналах, был первым автором и соавтором открытия 34 новых минералов, 21 из которых – минералы платиновой группы, соавтор 3-х патентов РФ на изобретения и 2-х монографий.

В последние два десятилетия Николай Семенович разработал, запатентовал и внедрил «3D-технологии минералого-геохимических исследований пород руд и техногенных продуктов», объединяющую метод электроимпульсной дезинтеграции (ЭИД) и новый способ гидросепарации с запатентованным оборудованием (Гидросепараторы HS-02 и HS-11) для гравитационного разделения измельченных материалов. В 2001 г. он вместе с сыном Владимиром основал

Предполагается, что акцессории базальтов могли служить источниками самородных металлов. «Микрокапли» самородных железа Fe, (Fe, Ni), никеля Ni, (Ni, Cr), (Ni, Fe) и меди Cu (размеры 20–100 мкм, степень сферичности до 100%) представляют собой продукты кристаллизации расплавов металлов в базальтах, перемещенные глубинным флюидом в Fe-Mn корки на этих породах. Диагностированы зональные микроглобулы (размером 20–70 мкм), ядро которых сложено самородным железом или никелем, каймы – вюстит-магнетитом и Fe-Mn гидроксидами. Минералогические данные позволяют предложить вулканогенно-флюидную модель образования Fe-Mn корок на подводных океанических возвышенностях.

Ключевые слова: океанические Fe-Mn корки, 3D-технология минералогических исследований, вернадит, гётит, силициды железа, «микрокапли» самородных металлов и сплавов, минералы платиновой группы, суперплюм

DOI: 10.31857/S0869605524020028, EDN: RNJCVU

Образование железо-марганцевых гидроксидов в водной среде – от огромных акваторий Мирового океана до крупных озер на континентах – уникальное природное явление планеты Земли: подводные возвышенности и котловины покрыты железо-марганцевыми и кобальт-марганцевыми корками и конкрециями. Среди таких образований наибольшее практическое значение имеют океанские Fe-Mn корки и конкреции, рудный потенциал которых оценивается в сотни миллиардов тонн (Mizell et al., 2022). Железо-марганцевые океанические корки (ЖМК), содержащие самородные цветные и благородные металлы, обнаружены на базальтах и других породах, слагающих подводные горы дальневосточных морей северо-западной части Тихого океана (Астахова, Введенская, 2003; Рычагов и др., 2005; Торохов, Мельников, 2005; Астахова, 2008; 2009; Астахова и др., 2010; и др.). В составе таких руд, помимо доминирующих Mn и Fe, определен широкий спектр элементов-примесей

сервисно-консалтинговую компанию «РС+» с лабораторией исследования состава минералов (с приборными комплексами оптического и локального электронно-микроскопического анализа, специальной пробоподготовки и гидросепарации). Компанией были опубликованы материалы по Ag-Au-Pd-Pt рудам Бушвельдского комплекса, ЮАР; Ag-Au-Pt-Pd минерализации карбонатитов Ковдорского массива, Кольский п-ов и месторождения Люлекоп, Палаборский массив, ЮАР; Au-рудам Березовского месторождения, Урал; Au-Ag-рудам месторождения Веладеро, Аргентина и др. Сегодня более 150 лабораторий в 20 странах используют гидросепараторы Рудашевского. Один из столпов в методологии исследования руд благородных металлов Луис Кабри (Канада) в своей статье сравнил влияние изобретения Н.С. Рудашевского на прогресс в открытии новых минералов благородных металлов с появлением электронно-зондового метода в 1959 г. Совместно с коллегами из различных университетов и научных организаций – Луисом Кабри (Канада), Томасом Обертюром (Германия), Йенсом Андерсеном, Энди МакДональдом (Англия), Оскаром Талхаммером (Австрия), Полом Вайбломом, Берни Сайни-Эйдукатом (США), Федерикой Заккарини и Джорджио Гарутти (Италия) и многими другими эта технология была апробирована на различных геологических объектах. Результаты исследования Н.С. Рудашевского легли в основу предложенных им теории флюидной дифференциации руд элементов платиновой группы и эволюции ультрамафитов в верхней мантии, флюидно-магматической модели формирования расслоенных интрузий, вулканогенно-флюидно-океанической модели формирования железо-марганцевых конкреций на базальтах в крупных бассейнах Земли. В результате использованной им 3D-технологии была разработана новая схема переработки хвостов и бедных забалансовых руд Березовского месторождения, внедренная на руднике, предложена схема переработки золотосодержащих хвостов Карабашского ГОКа.

Имя Николая Семеновича Рудашевского, талантливого и преданного своему делу ученого-исследователя будет жить в его научных трудах и минерале рудашевските (Fe,Zn)S, названном именем ученого. *Примечание редколлегии.*

(мас.%): Ni 0.37–3.5, Co 0.53–2.56, Cu 0.10–0.30, Pb 0.14–1.9, Zn 0.06–0.15, W до 0.13, Mo 0.04–0.06; (г/т): Ce 874–1600, La 228–387, Y 202–890, Pt 0.26–4.5, Ag 1.1–3.0, Rh 0.01–0.03, Os 0.042–0.230, Au 0.01–0.13.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Образец ЖМК на базальтах был предоставлен в 2000 г. для минералогических исследований Л.И. Аникеевой, С.И. Андреевым, М.П. Тороховым и В.Е. Казаковой (ВНИИОкеангеология). В этом образце был установлен (Рудашевский и др., 2001) широкий комплекс рудных минералов, в том числе: самородные металлы – самородные железо, никель, медь, титан, вольфрам; силициды железа – гупейит Fe_3Si , ццифенгит Fe_5Si_3 , хапкеит Fe_2Si ; минералы платиновой группы (МПП) – неназванный Pt-Cu силицид $(Cu,Pt)_4Si$ и рустенбургит $(Pt,Pd)_3(Sn,Sb)$. Самородные металлы в океанических Fe-Mn корках определены во многих местоположениях таких руд в морях Тихого океана (Штеренберг, Васильева, 1979; Давыдов и др., 1998; Рудашевский и др., 2001; Астахова, Введенская, 2003; Рычагов и др., 2005; Торохов, Мельников, 2005; Астахова, 2008; 2009; Астахова и др., 2010; и др.)². Эти минералы описаны и на активных в настоящее время подводных вулканах Филиппинского моря (Halbach, 1991; Usui et al., 1992).

Сведения, определяющие формы нахождения цветных и благородных металлов в ЖМК, как правило, ограничены микрозондовой диагностикой минералов. Разработанная нами и реализованная на различных геологических и техногенных объектах 3D-технология минералогических исследований (Рудашевский и др., 1991; 2001; Rudashevsky, Rudashevsky, 2001; Rudashevsky et al., 2001; 2002; 2011; 2017; и др.)³ обеспечивает новый возможный уровень изучения минералогии океанических Fe-Mn руд.

Образец Fe-Mn корки был отобран драгой на склоне одиночной подводной базальтовой горы (гайоте) с глубины 2486 м в пределах поднятия Мидпасифик (Тихий океан). Координаты точки отбора: 19°38' с. ш., 175°48' з. д. Образец представлен трехслойной коркой (мощностью 17 см, массой 300 г), сформировавшейся на базальтовом субстрате (рис. 1). Верхний слой корки (мощностью 3.5 см) темно-серого цвета, плотный, имеет микроглобулярную структуру и слоистую текстуру. Средний слой (6.0 см) серовато-бурый, рыхлый, пористый, имеет глобулярно-столбчатую текстуру. Нижний слой (7.5 см), контактирующий с базальтом, серого и стально-серого цвета, очень плотный, массивной текстурой с раковистым изломом и антрацитовым блеском на сколе. Химический состав этого образца в целом: Mn 24.2 мас.%, Fe 12.6 мас.%, Ni 0.59 мас.%, Co 0.72 мас.%, Cu 0.13 мас.%; Ce 1180 г/т, La 190 г/т, Pt 0.35 г/т, Pd 0.0052 г/т, Au 0.0050 г/т.

Образец был раздроблен с помощью лабораторной дисковой вибрационной мельницы «Pulverizette-9» с рабочим стаканом объемом 200 мл. Дробление проводилось

² В большинстве этих работ неупорядоченные полиэлементные соединения класса самородных минералов ошибочно определены как интерметаллиды. Принципиальные различия неупорядоченных минералов классов самородных металлов и интерметаллидов близких химических составов – кристаллохимические. Так, на примере Pt-минералов, имеем: (1) самородная платина – неупорядоченные соединения составов (Pt, Fe, Cu, Ni, Pd, Rh и др.) кубической сингонии; (2) Pt-интерметаллиды – изоферроплатина Pt_3Fe (сингония кубическая, структура типа Cu_3Au), тетраферроплатина $PtFe$, туламинит Pt_2FeCu и ферроникельплатина Pt_2FeNi (сингония тетрагональная). При этом возможны широкие изоморфные замещения металлов в различных кристаллохимических позициях с сохранением соотношений этих групп элементов в кристаллохимической формуле минерала.

³ 3D-технология минералогических исследований использует метод электроимпульсной дезинтеграции (Юткин, 1986; Рудашевский и др., 1991) для измельчения образца и гидросепаратор HS-11 (Рудашевский, Рудашевский, 2007) для получения HS-концентратов.



Рис. 1. Фрагмент изученной богатой Pt океанической Fe-Mn корки на базальтах.
Fig. 1. Fragment of the studied rich-in-Pt oceanic Fe-Mn crust on basalts.

малыми порциями: использовалось кратковременное (< 20 с) измельчение с периодическим отделением мелкой фракции ($< 100 \mu\text{m}$) продукта дробления (на ситовом делителе Retsch; предварительная очистка сит проводилась в ультразвуковой камере). Такой режим дезинтеграции пробы обеспечивал «чистоту» и максимальную сохранность минеральных индивидов в продукте дробления.

Из мелкозернистого материала на гидросепараторе (Рудашевский, Рудашевский, 2006, 2007) были получены концентраты гидросепарации (HS) тяжелых минералов Fe-Mn руды. Для сцементированных прессованием с пластиком HS-концентратов были приготовлены искусственные однослойные полированные шлифы. Тяжелые минералы в полированных шлифах исследовались методами оптической микроскопии (Axioplan фирмы Opton), электронной микроскопии и микрозондового анализа (Camscan-4DV, Link AN-10000). Для HS-концентрата тяжелых минералов был выполнен рентгенометрический анализ (дифрактометрическая система «Geigerflex» D/max-RC фирмы Rigaku, аналитик М.А. Яговкина).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В состав HS-концентратов образца ЖМК входят фазы, идентичные главным породообразующим минералам (клинопироксен, плагиоклаз, калиевый полевой шпат, биотит) и характерным аксессуориям базальтовой подложки (ильменит, титаномагнетит, Ti-хромшпинелид, циркон, апатит), что позволяет определить породы подложки как щелочные базальты (Савельев, Философова, 2005). Зерна-включения породообразующих силикатов имеют размеры 10–50 мкм: биотит развит в виде реакционных обособлений в краевых частях зерен калиевого полевого шпата или в виде мелких включений в ильмените, а плагиоклаз – в виде лейст, формирующих включения в зернах пироксена. Наиболее характерные аксессуории – это Ti-оксиды, образующие идиоморфные индивиды и зерна неправильной формы размером до 100 мкм: ильменит (табл. 1, ан. 1), титаномагнетит (табл. 1, ан. 2–4) и Ti-хромшпинелид (табл. 1, ан. 5). Апатит слагает мелкие включения в ильмените (рис. 2, з). Циркон – зерна неправильной формы и кристаллы размером 2–50 мкм или мелкие включения в ильмените. Редкие TR-содержащие минералы представлены лопаритом (~2 мкм включение в титаните) и монацитом (60 мкм), локализованном в вернадитовом агрегате (рис. 2, о, n). Присутствие в Fe-Mn корках зерен минералов из базальтов иллюстрируется наличием их сростков с гётитом и вернадитом (рис. 2, д, з, о).

Таблица 1. Химический состав Ti- и Ti-Cr оксидов, определенных в HS-конcentратах изученного образца ЖМК**Table 1.** Chemical composition of Ti- and Ti-Cr oxides determined in HS-concentrates of the studied sample of Fe-Mn crust

Ан.	Мин.	Рис.	MgO	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Сумма
1,%	ILM	2, <i>д</i>	-	1.0	39.4	15.5	-	45.0	-	-	100.1
1,ф				0.02	0.83	0.30		0.85			2
2,%	TiMT	2, <i>б</i>	-	0.63	48.3	27.2	4.6	18.6	-	-	99.33
2,ф				0.02	1.50	0.76	0.20	0.52			3
3,%	TiMT	2, <i>и</i>	-	0.60	45.8	30.3	6.0	15.9	-	-	98.60
3,ф				0.02	1.43	0.85	0.25	0.45			3
4,%	TiMT	2, <i>к</i>	-	0.66	48.3	28.6	2.73	19.0	-	-	99.29
4,ф				0.02	1.52	0.81	0.11	0.54			3
5,%	Ti-CRSP	2, <i>л</i>	3.5	0.63	36.6	22.4	5.0	10.2	21.2	0.88	100.41
5,ф			0.18	0.02	1.09	0.60	0.21	0.29	0.59	0.02	3

Примечание. Здесь и в табл. 2–4 и 7 для всех анализов строка с индексом % показывает содержания компонентов, выраженные в мас.%, с индексом ф – коэффициенты в кристаллохимических формулах. Условия анализов: Samscon-4DV, Link AN-10000, 30 кВ, 2 нА, экспозиция 100 с; стандарты – чистые металлы и соединения известных химических составов; ILM – ильменит, TiMT – титаномагнетит, Ti-CRSP – Ti-хромшпинелид.

Сульфиды. Вторая группа тяжелых зерен в HS-конcentратах объединяет сульфиды Fe, Cu, Ni, Zn, As, Pb, Ag, Mo – пирит, халькопирит, борнит, халькозин, теннантит, «пентландит никелевый», сфалерит, галенит, аргентит/акантит и молибденит (рис. 3, табл. 2). Те же сульфиды определены и в составе базальтовой подложки (Астахова, 2008, 2009, 2013). В HS-конcentратах зерна этих минералов имеют неправильную форму и размеры 5–100 мкм. В полированных шлифах они мономинеральные или представляют собой полиминеральные сростки. Индивиды первичных Ni-сульфидов базальтов в составе изученной ЖМК нами не встречены: определены лишь зерна-аналоги, по химическому составу близкие к синтетическому «никелевому пентландиту» Ni₄S₃ – (Диаграммы состояния..., 2001; рис. 3, *г*; 4, *и*; табл. 2, ан. 2). Отметим характерную пористую структуру некоторых сульфидных зерен, например, халькозина (рис. 3, *в*) и Ag-сульфида (рис. 3, *к*).

Экзотическая для магматических пород группа минералов, выделенных из HS-конcentратов, представлена многочисленными зернами самородных металлов, Pt-МПГ и Fe-силицидов (Рудашевский и др., 2001).

Самородное железо. В полированных шлифах HS-конcentратов постоянно присутствуют зерна самородного железа размером до 100 мкм (рис. 4, *а–з*, *к*). Содержащие самородное железо частицы неправильной формы бывают локализованы в агрегатах Fe-Mn гидроксидов (рис. 4, *а*). Обычны зерна-сростки самородного железа с гётитом (рис. 4, *в*, *г*, *к*) и вернадитом (рис. 4, *ж*, *з*); встречаются мономинеральные образования (рис. 4, *б*).

Исключительно информативными для реконструкции процессов минералообразования в ЖМК и базальтах подложки являются зональные полиминеральные зерна-микроглобулы (рис. 4, *д–з*). Это округлые частицы диаметром 20–100 мкм.

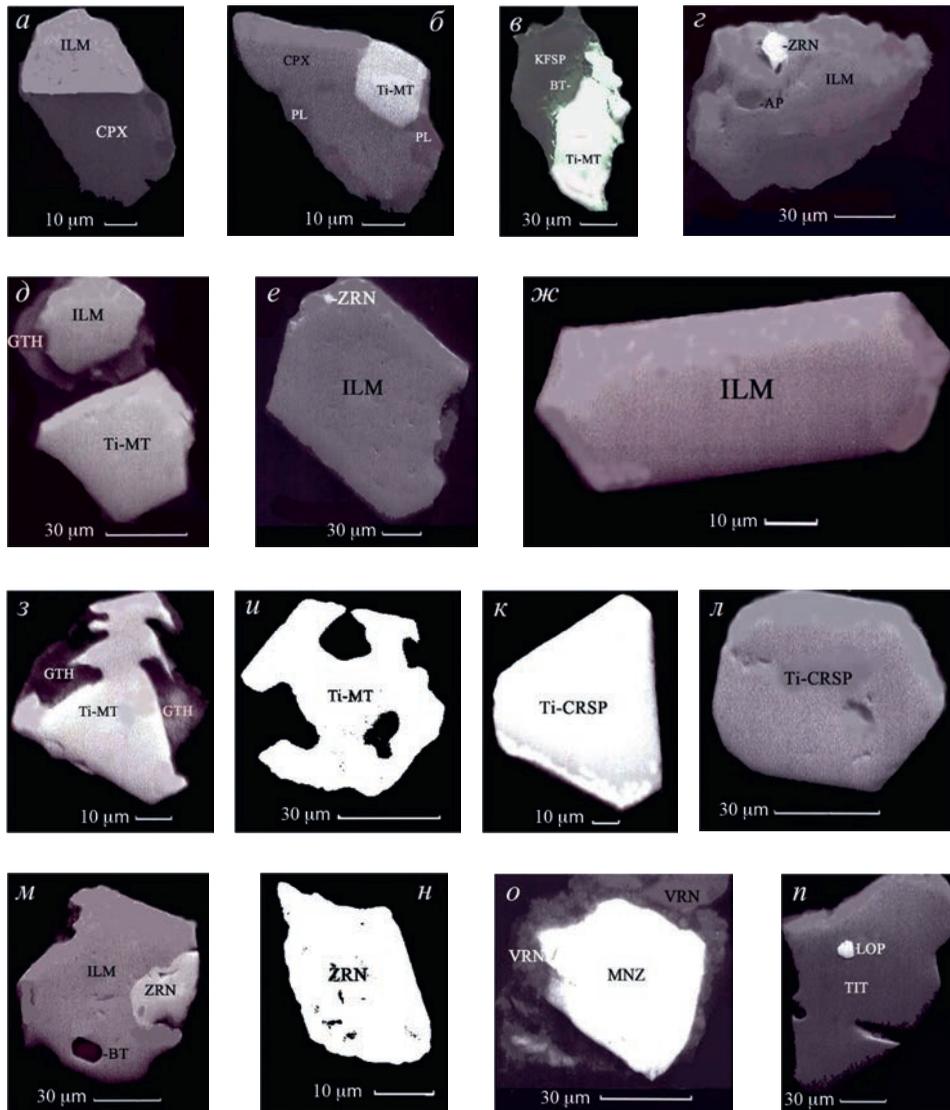


Рис. 2. Минералы, установленные в ЖМК, аналогичные характерным породообразующим минералам и аксессуарам базальтовой подложки. HS-концентраты. Полированные шлифы, фото в отраженных электронах.

CPX – моноклинный пироксен, PL – плагиоклаз, KFSP – калиевый полевой шпат, BT – биотит, ILM – ильменит, Ti-MT – титаномагнетит, Ti-CRSP – титанистый хромшпинелид, ZRN – циркон, AP – апатит, TIT – титанит, MNZ – монацит, LOP – лопарит; GTH – гётит, VRN – вернадит.

Fig. 2. Minerals determined in Fe-Mn crust on basalts are similar to the characteristic rock-forming and accessory minerals of the basalt substrate. HS-concentrates. Polished sections, BSE images.

Symbols: CPX – monoclinic pyroxene, PL – plagioclase, KFSP – potassium feldspar, BT – biotite, ILM – ilmenite, Ti-MT – titanomagnetite, Ti-CRSP – titanium and chrom-bearing spinel, ZRN – zircon, AP – apatite, TIT – titanite, MNZ – monazite, LOP – loparite, GTH – goethite, VRN – vernadite.

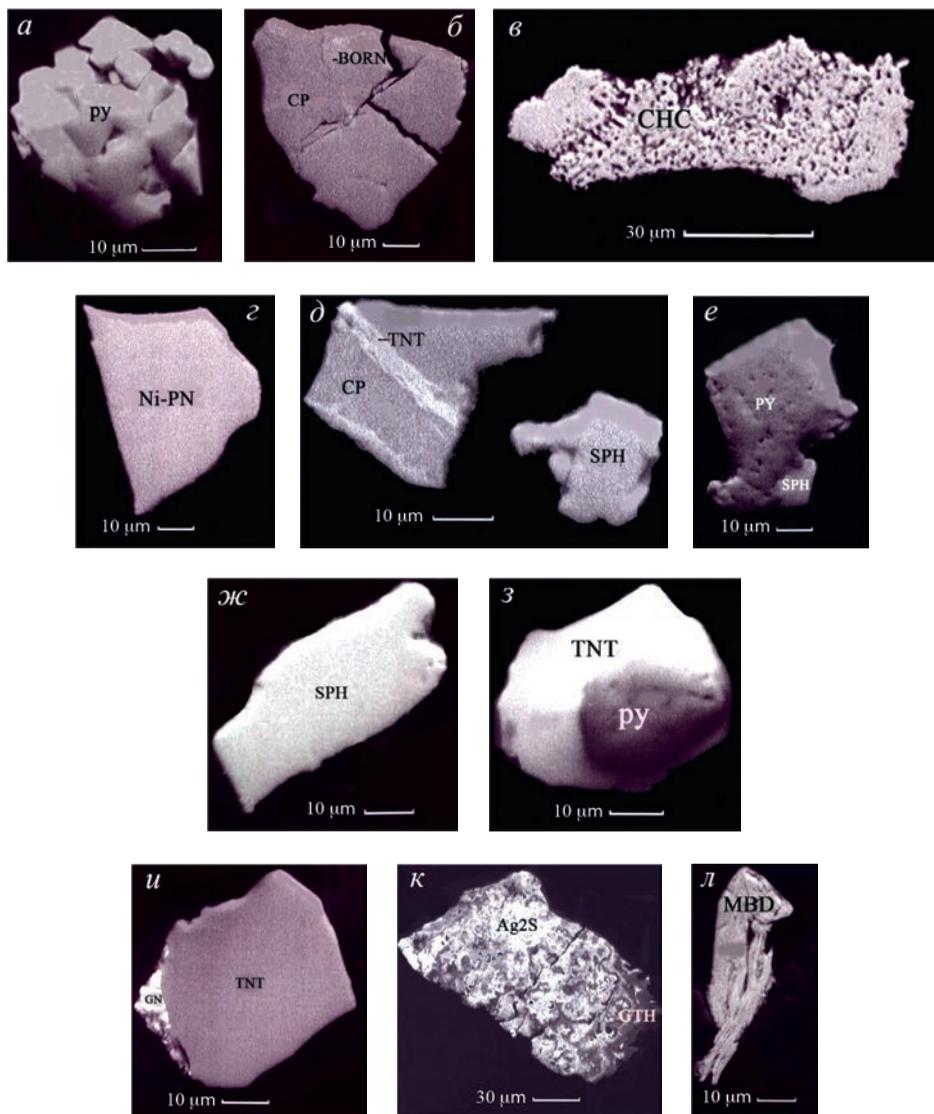


Рис. 3. Зерна сульфидов Cu, Fe, Ni, Zn, Pb, Ag и Mo, извлеченные в HS-концентраты ЖМК. Полированные шлифы, фото в отраженных электронах.

PY – пирит, CP – халькопирит, BORN – борнит, CHC – халькозин, Ni-PN – «никелевый пентландит» Ni_4S_3 , TNT – теннантит, SPH – сфалерит, GN – галенит, Ag_2S – аргентит/акантит, MBD – молибденит, GTH – гётит.

Fig. 3. Grains of Cu, Fe, Ni, Zn, Pb, Ag and Mo sulfides extracted from HS-concentrates of Fe-Mn crust. Polished sections, BSE images.

Symbols: PY – pyrite, CP – chalcopyrite, BORN – bornite, CHC – chalcocite, Ni-PN – “nickel pentlandite” Ni_4S_3 , TNT – tennantite, SPH – sphalerite, GN – galena, Ag_2S – argentite/acanthite, MBD – molybdenite, GTH – goethite.

Таблица 2. Химический состав некоторых сульфидов Fe, Cu, Ni и Zn, определенных в HS-конcentратах изученного образца ЖМК**Table 2.** Chemical composition of various Fe, Cu, Ni, and Zn sulfides determined in HS-concentrates of the studied sample of Fe-Mn crust

Ан.	Мин.	Рис.	Fe	Ni	Cu	Zn	Co	S	As	Sb	Mn	Сумма
1,%	Py	3, a	46.6	-	-	-	-	53.2	-	-	-	99.8
1,ф			1.00	-	-	-	-	2.00	-	-	-	3.00
2,%	Ni-PN	3, ж	0.32	72.5	0.61	-	0.51	25.6	-	-	0.24	99.78
2,ф			0.02	4.19	0.03	-	0.03	2.72	-	-	0.01	7.00
3,%	CHC	3, в	1.1	-	78.3	-	-	19.1	-	-	-	98.5
3,ф			0.03	-	2.00	-	-	0.97	-	-	-	3.00
4,%	SPH	3, e	0.60	-	-	66.0	-	32.8	-	-	-	99.4
4,ф			0.01	-	-	0.99	-	1.00	-	-	-	2.00
5,%	TNT	3, u	3.0	-	41.8	5.2	-	27.3	16.6	4.4	-	98.3
5,ф			0.82	-	10.03	1.21	-	13.0	3.38	0.55	-	29.0

Примечание. Химические составы халькопирита, борнита, аргентита/акантита и молибденита стехиометрические. Py – пирит, Ni-PN – «никелевый пентландит», CHC – халькозин, SPH – сфалерит, TNT – теннантит.

Ядро этих образований – «микрокапля» самородного железа (20–70 мкм, степень сферичности до 100%). Вокруг Fe-ядра всегда присутствует оторочка (толщиной 2–10 мкм), сложенная тонкозернистым агрегатом вюститита и магнетита. В HS-концентрате обнаружена также вюстит-магнетовая «микрокапля» с классической тонкозернистой структурой распада твердого раствора (рис. 4, u). Многие зональные частицы имеют каймы гётита и более позднего по отношению к гётиту вернадита (рис. 4, ж, з).

Химический состав самородного железа широко варьирует: содержания Fe – в интервале 45.8–99.2 мас.%, содержания Ni, Cr, Co, Al – см. табл. 3, ан. 1–10. В одной из частиц самородное железо практически не содержит Ni, но несет примеси Si и Cr (рис. 4, d; табл. 3, ан. 6).

Самородный никель. В полированных шлифах HS-концентратов определены зерна самородного никеля размером от долей микрометра до 70 мкм (рис. 4, к–п). Наблюдались сростки таких зерен с гётитом и вернадитом (рис. 4, к, о). Зерна самородного никеля бывают неправильной (рис. 4, к, л, п) или каплевидной формы (степень сферичности до 98% – рис. 4, м–о). Установлена идеальная микросфера хром-содержащего самородного никеля (Ni,Cr) (рис. 4, н; табл. 3, ан. 13). В некоторых зернах (72.2–78.2 мас.% Ni) определены примеси Fe, Co, Cu и Si (табл. 3, ан. 11–15). Среди изученных зерен можно также выделить зональную микроглобулу, имеющую строение, идентичное зональным зернам самородного железа (рис. 4, d–з): «капля» железистого самородного никеля (Ni,Fe) диаметром 20 мкм (рис. 4, о; табл. 3, ан. 14) в «рубашке» тонкозернистого агрегата вюстит + магнетит и вернадит. Другой «нестандартный» объект (рис. 4, п; табл. 3, ан. 15) – частица-агрегат мелких (1–5 мкм) зерен «никелистого пентландита» Ni₄S₃, которые по границам мелких индивидов окаймляются тонкими включениями медь-содержащего самородного никеля (1–3 мкм и менее).

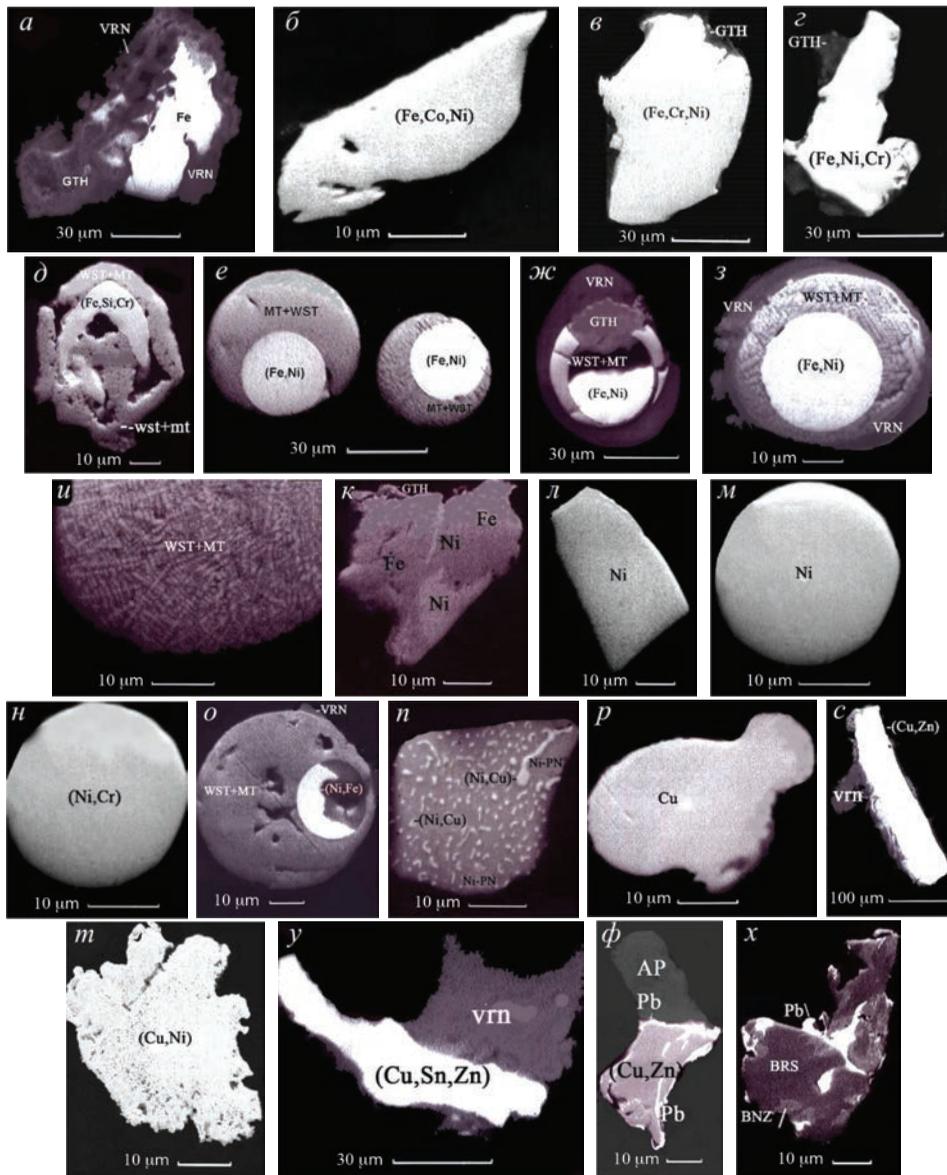


Рис. 4. Зерна самородных железа (*a–з, к*), никеля (*к–п*), меди (*р–х*) и свинца (*ф, х*), извлеченные из HS-концентратов ЖМК. Полированные шлифы, фото в отраженных электронах.

Fe, (Fe, Co, Ni), (Fe, Cr), (Fe, Cr, Ni), (Fe, Ni, Cr), (Fe, Si, Cr), (Fe, Ni) – самородное железо (и сплавы железа); Ni, (Ni, Cr), (Ni, Fe), (Ni, Cu) – самородный никель (и сплавы никеля); Cu, (Cu, Zn), (Cu, Ni), (Cu, Sn, Zn) – самородная медь (и сплавы меди; bnz – бронза самородная; brs – латунь самородная); Pb – свинец самородный, WST – вюстит, MT – магнетит, AP – апатит, VRN – вернадит, GTH – гётит.

Fig. 4. Grains of native iron (*a–з, к*), nickel (*к–п*), copper (*р–х*) and lead (*ф, х*), extracted from HS-concentrates of Fe-Mb crust. Polished sections, BSE images.

Fe, (Fe, Co, Ni), (Fe, Cr), (Fe, Cr, Ni), (Fe, Ni, Cr), (Fe, Si, Cr), (Fe, Ni) – native iron (and iron alloys); Ni, (Ni, Cr), (Ni, Fe), (Ni, Cu) – native nickel (and nickel alloys); Cu, (Cu, Zn), (Cu, Ni), (Cu, Sn, Zn) – native copper (and copper alloys; bnz – native bronze; brs – native brass); Symbols: Pb – native lead, WST – wüstite, MT – magnetite, AP – apatite, VRN – vernadite, GTH – goethite.

Таблица 3. Химический состав самородных железа, никеля и меди (зерна, извлеченные из HS-концентратов ЖМК)**Table 3.** Chemical composition of native iron, nickel and copper (grains extracted from HS-concentrates of the studied Fe-Mn crust)

Ан.	Рис.	Fe	Ni	Cu	Co	Zn	Cr	Ti	Sn	Mn	Si	Al	Ag	Сумма
1,%	4, а	99.2								0.6				99.8
1,ф		0.99								0.01				1
2,%	4, б	45.8	19.7	2.6	22.0					0.25	0.6	9.0		99.95
2,ф		0.44	0.17	0.02	0.19						0.01	0.17		1
3,%		90.8	0.9				9.2							100.9
3,ф		0.89	0.01				0.10							1
4,%	4, в	69.8	9.9				17.9	0.44		1.2	0.54			99.78
4,ф		0.69	0.09				0.19	0.01		0.01	0.01			1
5,%	4, г	66.8	17.8				13.2				0.89			98.69
5,ф		0.67	0.17				0.14				0.02			1
6,%	4, д	97.0					1.1			0.64	1.2			99.94
6,ф		0.96					0.01			0.01	0.02			1
7,%	4, е1	84.6	13.5		0.80									98.9
7,ф		0.86	0.13		0.01									1
8,%	4, е2	80.1	20.6		1.0									101.7
8,ф		0.80	0.19		0.01									1
9,%	4, ж	74.4	23.9		1.35									99.65
9,ф		0.76	0.23		0.01									1
10,%	4, з	54.7	42.4		2.7									99.8
10,ф		0.56	0.41		0.03									1
11,%	4, л	1.6	96.0	1.18	0.62					0.27				99.67
11,ф		0.01	0.97	0.01	0.01					-				1
12,%	4, м	1.5	98.2	1.0										100.7
12,ф		0.01	0.98	0.01										1
13,%	4, н	4.7	72.2				19.9				3.8			100.6
13,ф		0.05	0.67				0.21				0.07			1
14,%	4, о	3.5	96.9							0.3				100.7
14,ф		0.04	0.96							-				1
15,%	4, п	0.6	93.8	5.1										99.5
15,ф			0.95	0.05										1
16,%	4, р			99.8										99.8
16,ф				1.00										1.00
17,%	4, с	0.40	0.57	89.9		4.2			4.2					99.47
17,ф		0.01	0.01	0.92		0.04			0.02					1
18,%	4, т		17.0	83.3										100.3
18,ф			0.18	0.82										1
19,%	4, у	0.39		82.6		5.8			10.1					98.89
19,ф				0.88		0.06			0.06					1
20,%	4, ф	0.28	0.56	89.9		7.1			1.2					99.04
20,ф				0.92		0.07			0.01					1
21,%	4, х	0.4		64.9					26.0	0.73	1.1		5.7	98.83
21,ф		0.01		0.75					0.16	0.01	0.03		0.04	1

Примечание. Ан. 1–10 – самородное железо, ан. 11–15 – самородный никель, ан. 16–21 – самородная медь.

Самородная медь. В полированных шлифах нередко присутствуют зерна самородной меди размерами 30–100 мкм (рис. 4, *p–x*; табл. 3, ан. 16–21). Среди них – зерна почти чистой меди (Cu 99.8 мас.%; рис. 4, *p*) и сплавов меди – природной латуни (Zn 4.2–7.1 мас.%; рис. 4, *c, ф, x*), никель-содержащей меди (Ni 17 мас.%; рис. 4, *m*); природной серебро-содержащей бронзы (Sn 10–26 мас.%, Ag до 5.7 мас.%; рис. 4, *y, x*). Зерна природной бронзы и латуни установлены в сростках с силицидами железа и МПГ. Отметим, что температурный интервал устойчивости Fe-силицидов составляет 1212–1040 °С (Шевко и др., 2014); температуры плавления сопровождающих силициды сплавов меди лежат в интервале 930–1140 °С. Зерна самородной меди, как правило, неправильной формы (рис. 4, *c–x*), иногда – сферической (50 мкм, степень сферичности ~80%, рис. 4, *p*). В сростках природной латуни и бронзы

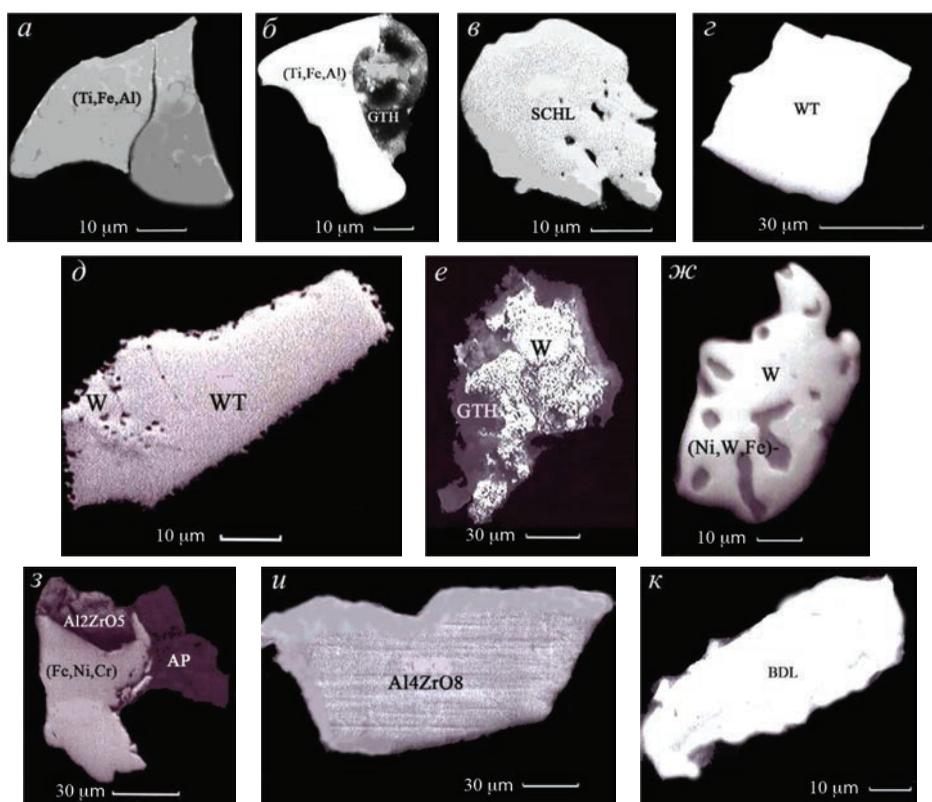


Рис. 5. Зерна самородных титана, вольфрама и «малых» Zr-минералов – бадделеита, неназванных соединений Al_2ZrO_5 и Al_4ZrO_8 , извлеченные из HS-концентратов ЖМК. Полированные шлифы, фото в отраженных электронах.

(Ti, Fe, Al) – самородный титан, SCHL – шеелит, WT – вольфрамит, W – самородный вольфрам, Al_2ZrO_5 и Al_4ZrO_8 – неназванные фазы, BDL – бадделеит, (Ni, W, Fe) – самородный никель, (Fe, Ni, Cr) – самородное железо, AP – апатит, GTH – гётит.

Fig 5. Grains of native titanium, tungsten and “minor” Zr-minerals – baddeleyite, unnamed compounds Al_2ZrO_5 and Al_4ZrO_8 – extracted from HS-concentrates of Fe-Mn crust. Polished sections, BSE images.

Symbols: (Ti, Fe, Al) – native titanium, SCHL – scheelite, WT – wolframite, W – native tungsten, Al_2ZrO_5 and Al_4ZrO_8 – unnamed, BDL – baddeleyite, (Ni, W, Fe) – native nickel, (Fe, Ni, Cr) – native iron, AP – apatite, GTH – goethite.

(рис. 4, *х*) по взаимоотношениям этих минералов бронза кристаллизовалась вслед за латунью. Оба минерала наблюдаются в сростаниях с более поздним (каймы вокруг индивидов) самородным свинцом (рис. 4, *ф*, *х*). Подчеркнем пористость некоторых зерен (рис. 4, *т*). Зерна самородной меди встречены и в виде сростков с апатитом (рис. 4, *ф*) и с вернадитом (рис. 4, *с*, *у*).

Самородный титан. В HS-концентрате обнаружены два зерна неизвестного ранее в природе самородного титана (Ti, Fe, Al) (Рудашевский и др., 2001). Зерна этого минерала неправильной формы, одно из них обособленное, другое в сростке с гётитом (рис. 5, *а*, *б*; табл. 4, ан. 1 и 2).

Самородный вольфрам. Вольфрам не является характерным элементом пород основного состава. Вместе с тем самородный вольфрам обнаружен в продуктах эксгальции базальтового Большого трещинного Толбачинского вулкана, Камчатка (Главатских, Трубкин, 2000). В базальтах подложки океанических Fe-Mn руд и в самих корках на базальтах определены шеелит и вольфрамит, а также заметные концентрации вольфрама (до 0.12 мас.%) (Рудашевский и др., 2001; Астахова, Колесник и др., 2010; Астахова, Леликов, 2013). Из HS-концентратов ЖМК изученного образца выделены 8 зерен минералов вольфрама: вольфрамит (Fe,Mn)WO₄ (FeO 12.5–15.8 мас.%, MnO 10.6–7.7 мас.%; рис. 5, *з*, *д*), гюбнерит (Mn,Fe)WO₄ (MnO 21.1 мас.%, FeO 2.3 мас.%), шеелит CaWO₄ (рис. 5, *е*) и три частицы самородного вольфрама (рис. 5, *д–ж*; табл. 4, ан. 3). Рис. 5, *д* иллюстрирует замещение вольфрамитом самородным вольфрамом. Отметим пористость в кайме новообразованного вольфрама. В одной из частиц вольфрама наблюдаются включения самородного никеля (Ni, W, Fe) (рис. 5, *ж*; табл. 4, ан. 3). На рис. 5, *е* видны пористые зерна неправильной формы самородного вольфрама, локализованные в агрегате гётита.

В полированных шлифах, кроме циркона (рис. 2, *з*, *м*, *н*), определены еще несколько зерен других циркониевых минералов – бадделеита ZrO₂ и неназванных соединений Al₂ZrO₅ и Al₄ZrO₈ (рис. 5, *з–к*). Химический состав Al₂ZrO₅ (мас.%): ZrO₂ 34.0, Al₂O₃ 65.8, Fe₂O₃ 0.31, HfO₂ 0.80, сумма 100.91; (Zr_{0.88}Hf_{0.01}Fe³⁺_{0.01})_{0.90}Al_{2.06}O₅. Кристалл Al₂ZrO₅ находится в сростаниях с самородным железом и с апатитом (рис. 5, *з*).

Таблица 4. Химический состав самородных титана, вольфрама и W-содержащего никеля, извлеченных из HS-концентратов ЖМК

Table 4. Chemical composition of native titanium, tungsten and W-nickel extracted from HS-concentrates of Fe-Mn crust

Ан.	Рис.	Fe	Cr	Ni	Ti	W	Mn	Si	Al	Сум.
1, %	5, <i>а</i>	20.5	0.37		75.9				2.1	98.87
1, ф		0.18	0.01		0.78				0.04	1.00
2, %	5, <i>б</i>	33.2	0.86		57.9		0.51	0.81	5.0	98.28
2, ф		0.29	0.01		0.60			0.01	0.09	1.00
3, %	5, <i>ж</i>	0.5		1.1		97.9				99.5
3, ф		0.01		0.03		0.95				1.00
4, %	5, <i>ж</i>	5.0		60.0		34.4				99.4
4, ф		0.07		0.79		0.14				1.00

Примечание. Ан. 1 и 2 – самородный титан, ан. 3 – самородный вольфрам, ан. 4 – самородный никель (Ni, W, Fe).

Минералы платиновой группы. В изученном образце установлены Pt-минералы (Рудашевский и др., 2001). В HS-конcentратах определены неназванный Pt-Cu силицид $(\text{Cu,Pt})_4\text{Si}$ и рустенбургит $(\text{Pt,Pd})_3(\text{Sn,Sb})$ (рис. 6; табл. 5, ан. 1–3). $(\text{Cu,Pt})_4\text{Si}$ совместно с природной бронзой (табл. 5, ан. 7, 8) локализован в интерстициях зерен силицидов железа (рис. 6, *a–z*): гупейита Fe_5Si_3 , цзифенгита Fe_3Si_3 (открыты в космической пыли; Yu Zuxiang, 1984) и хапкеита Fe_2Si (открыт в лунном метеорите; Anand et al., 2005; табл. 5, ан. 4–6).

Первый утвержденный КНМ ММА силицид элементов платиновой группы – палладосилицид Pd_2Si – открыт нами в хромитовых рудах гарцбургитового массива Капалагулу (Танзания) и хромититах горизонта UG2 Бушвельдского комплекса (ЮАР) и описан в работе (Cabri et al., 2015). Палладосилицид сопровождается в Капалагулу обычными для ультрамафитов хромитом, пирротином/троилитом, пентландитом, халькопиритом, галенитом, магнетитом, арсенопиритом, цирконом. В образце из UG2 этот минерал ассоциирован с хромитом, пирротином, пентландитом и несколькими МПГ (лауритом RuS_2 , тетраферроплатиной PtFe , изоферроплатиной Pt_3Fe , соболевскиком PdBi_2 , котульскиком PdTe).

Таким образом, в отличие от минерализаций большинства известных мафит-ультрамафитовых массивов, в изученном образце вулканитов основной Pt-МПГ – это Pt-Cu силицид, а не традиционные Fe-Pt сплавы. Железо в ассоциациях с $(\text{Cu,Pt})_4\text{Si}$ связано в Fe-силицидах. Кроме того, МПГ в океанических рудах сопровождаются самородными металлами (рис. 6, *a–z*), а не сульфидами Fe, Ni и Cu как в платино-

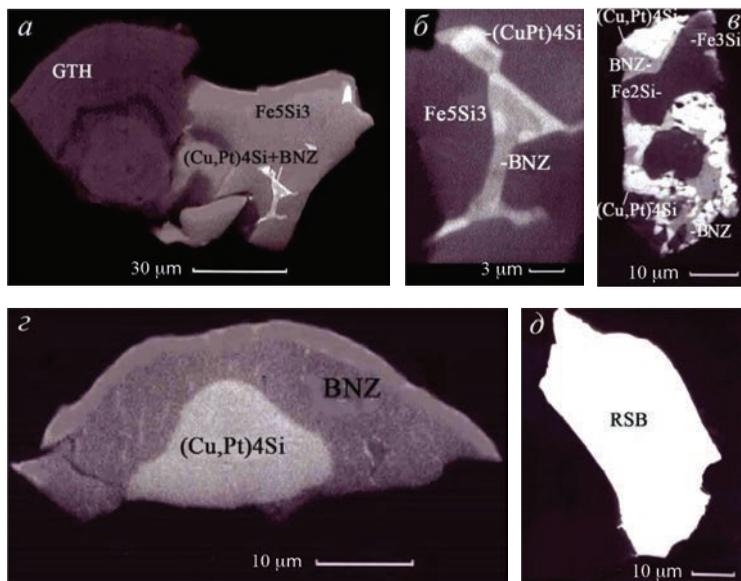


Рис. 6. Зерна минералов платиновой группы и силицидов железа в HS-конcentратах ЖМК на базальтах. Полированные шлифы, фото в отраженных электронах.

RSB – рустенбургит $(\text{Pt,Pd})_3(\text{Sn,Sb})$, $(\text{Cu,Pt})_4\text{Si}$ – неназванная фаза, Fe_5Si_3 – ксифенгит, Fe_2Si – хапкеит, Fe_3Si – гупейит, BNZ – самородная бронза, GTH – гётит.

Fig. 6. Grains of platinum-group minerals and silicides of iron in HS-concentrates of Fe-Mn crusts on basalts. Polished sections, BSE images.

Symbols: RSB – rustenburgite $(\text{Pt,Pd})_3(\text{Sn,Sb})$, $(\text{Cu,Pt})_4\text{Si}$ – unnamed, Fe_5Si_3 – xifengite, Fe_2Si – hapkeite, Fe_3Si – gupeite, BNZ – native bronze, GTH – goethite.

носных мафит-ультрамафитовых породах. Природное происхождение диагностированных МПГ и силицидов железа в изученном образце иллюстрируется сростком этих минералов с гётитом в Fe-Mn корке (рис. 6, а). Установленные химические составы силицида Cu и Pt соответствуют известному для бинарной диаграммы состояния Cu-Si (Хансен, Андерко, 1962; Шанк, 1984) искусственному соединению Cu_4Si . Обнаруженные Pt-МПГ могут быть связаны с плутоническими пироксенит-габбровыми породами, развитыми в придонных обособлениях в океане (Бортников и др., 2006).

Минералы железо-марганцевой корки. Доминирующие минералы – вернадит и гётит (рис. 7, а–д), их упрощенные формулы соответственно $H_2MnO_3 + H_2O$ и $(Fe^{3+}, Ti, Cr, Ni)O(OH)$. В измельченной (<100 мкм) Fe-Mn корке преобладает вернадит (рис. 7, а), в меньших количествах присутствуют гётит (рис. 7, б) и зерна-сростки гётит-вернадит (рис. 7, з, д). Вернадит, судя по взаимоотношениям в полированных шлифах, образует каймы вокруг гётита (рис. 7, з, д). Химический состав гётита широко варьирует. Так, гётит, включающий кристалл титаномагнетита, концентрирует титан (рис. 7, в; табл. 6, ан. 1). Гётит, образующий псевдоморфозы по кристаллу Ti-хромшпинелида, обогащен хромом и титаном (рис. 7, з; табл. 6, ан. 2).

Таблица 5. Химический состав (мас.%) МПГ и сопровождающих их минералов Fe-Mn корки на базальтах

Table 5. Chemical composition (wt %) of PGMs and associating minerals of Fe-Mn crust on basalts

Элемент	Анализы минералов							
	(Cu,Pt) ₄ Si		RSB	Fe ₅ Si ₃	Fe ₂ Si	Fe ₃ Si	BNZ	
	1	2	3	4	5	6	7	8
Pt	36.3	32.6	66.9	-	-	-	3.6	-
Pd	-	-	13.0	-	-	-	-	-
Cu	54.4	58.2	0.9	3.1	2.9	0.79	83.2	64.9
Fe	2.8	0.76	-	70.4	75.5	83.7	2.9	-
Ni	-	-	0.9	0.87	-	-	-	0.4
Ag	-	-	-	-	-	-	1.2	5.7
Sn	-	-	16.8	-	-	-	8.0	26.0
Si	7.3	7.3	-	22.7	19.9	13.9	1.3	1.1
Ti	-	-	-	0.97	-	-	-	-
Mn	0.62	0.72	-	0.56	0.77	1.04	0.27	0.73
Cr	-	-	-	0.69	0.57	0.24	-	-
Сумма	101.42	99.58	99.6	99.29	99.64	99.67	100.47	98.83
Рис.	6, г	6, в	6, д	6, а	6, в	6, в	6, в	6, г

Кристаллохимические формулы минералов:

ан. 1, $(Cu,Pt)_4Si - (Cu_{3.14}Pt_{0.68}Fe_{0.18}Mn_{0.04})_{4.04}Si_{0.96}$;

ан. 2, $(Cu,Pt)_4Si - (Cu_{3.35}Pt_{0.61}Fe_{0.05}Mn_{0.05})_{4.06}Si_{0.95}$;

ан. 3, рустенбургит (RSB) – $(Pt_{2.13}Pd_{0.76}Ni_{0.09}Cu_{0.09})_{3.07}(Sn_{0.87}Sb_{0.06})_{0.93}$;

ан. 4, $Fe_5Si_3 - (Fe_{4.64}Cu_{0.18}Ni_{0.05}Cr_{0.05}Mn_{0.04})_{4.96}(Si_{2.96}Ti_{0.07})_{3.03}$;

ан. 5, $Fe_2Si - (Fe_{1.90}Cu_{0.06}Cr_{0.02}Mn_{0.02})_{2.00}Si_{1.00}$;

ан. 6, $Fe_3Si - (Fe_{2.95}Mn_{0.04}Cu_{0.02}Cr_{0.01})_{3.02}Si_{0.98}$;

ан. 7, бронза (BNZ) – $(Cu_{0.87}Sn_{0.05}Fe_{0.03}Si_{0.03}Pt_{0.01}Ag_{0.01})_{1.00}$;

ан. 8, бронза – $(Cu_{0.75}Sn_{0.16}Ag_{0.04}Si_{0.03}Mn_{0.01}Fe_{0.01})_{1.00}$.

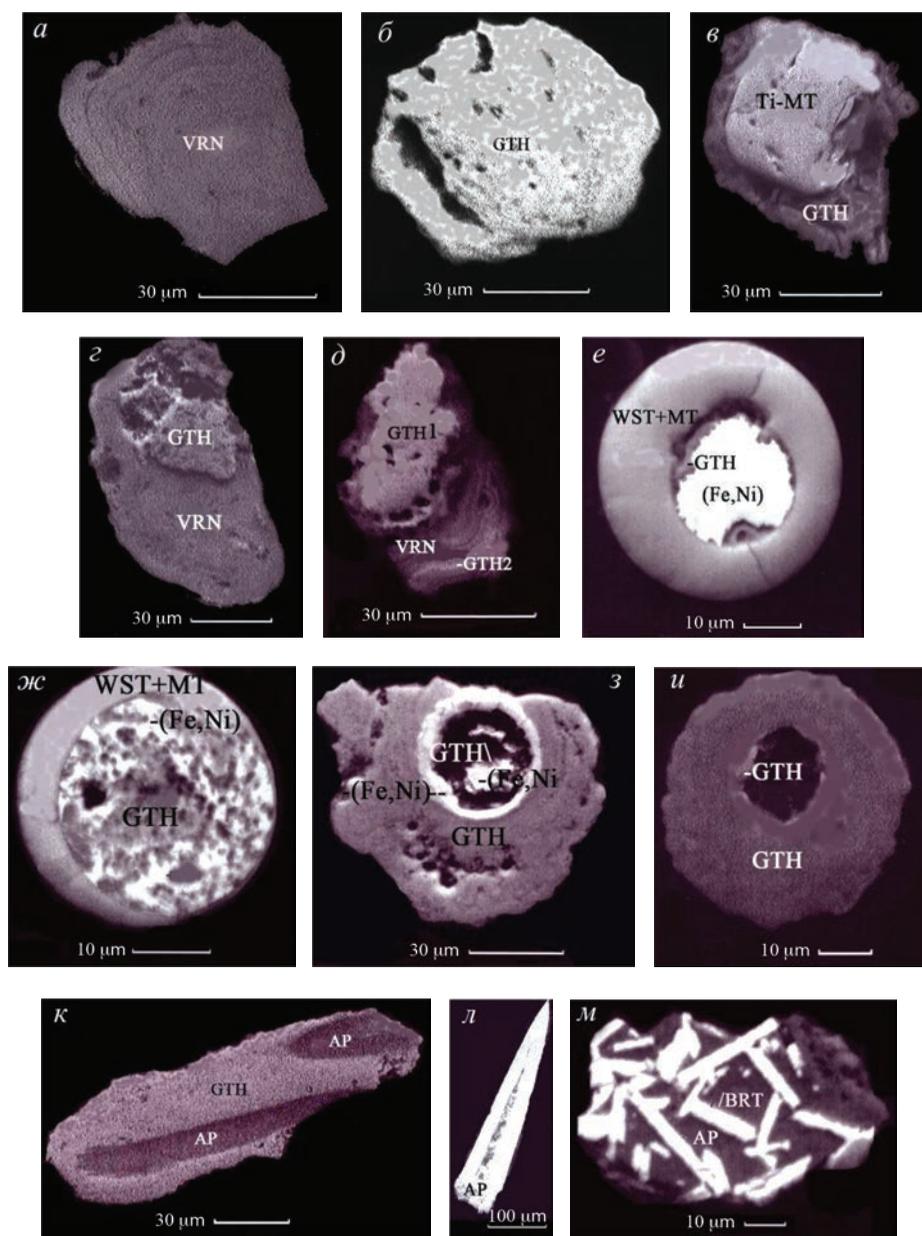


Рис. 7. Характерные минералы и их ассоциации в Fe-Mn корках на базальтах. Полированные шлифы, фото в отраженных электронах.

VRN – вернадит, GTH – гётит, BRT – барит, AP – апатит, Ti-MT – титаномagnetит, WST – вюстит, MT – магнетит, (Fe, Ni) – Ni-железо самородное.

Fig. 7. Characteristic minerals and their associations in Fe-Mn crusts on basalts. Polished sections, BSE images.

Symbols: VRN – vernadite, GTH – goethite, BRT – barite, AR – apatite, Ti-MT – titanomagnetite, WST – wüstite, MT – magnetite, (Fe, Ni) – Ni-bearing native iron.

Таблица 6. Химический состав различных гётитовых участков Fe-Mn корки**Table 6.** Chemical composition of various goethite parts in grains from the Fe-Mn crust

Ан.	Рис.	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	NiO	CoO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	Сумма
1	7, в	65.0	5.7	0.37	0.42	-	8.9	-	0.51	80.9
2	7, з	80.6	1.1	5.4	0.39	-	0.56	0.45	0.46	88.96
3	7, д	75.0	1.6	0.60	10.4	0.75	2.4	0.44	-	91.19
4	7, е	84.5	0.59	0.25	2.5	-	0.61	-	0.51	88.96

Таблица 7. Химический состав кристаллов апатита II в Fe-Mn корке**Table 7.** Chemical composition of apatite II crystals in the Fe-Mn crust

Ан.	Рис.	CaO	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	FeO	Сумма
1, %	7, к	55.1	37.5	2.8	2.4	0.58	98.31
1, ф		4.93	2.65	0.18	0.20	0.04	8
2, %	7, м	55.7	38.9	3.4	-	-	98.9
2, ф		5.02	2.77	0.21			8

Псевдоморфоза по глобуле никелистого железа имеет состав никелистого гётита (рис. 7, д; табл. 6, ан. 3), а включающий эту частицу гидроксид также обогащен никелем (рис. 7, е; табл. 6, ан. 4).

Рис. 7, е–и наглядно иллюстрируют на примере зональных полиминеральных частиц Ni-содержащего железа (см. рис. 4, е–з) различные уровни замещения гётитом минералов железа в этих образованиях: 1) локальное развитие гётита на границе (Fe, Ni) «ядро» и вюстит-магнетитовый агрегат (рис. 7, е); 2) интенсивное замещение гётитом самородного железа (Fe, Ni) и минералов агрегата вюстит + магнетит (рис. 7, ж, з); 3) полную псевдоморфозу гётита по первичной частице (рис. 7, и).

Апатит в Fe-Mn корке представлен новой генерацией (II) – копьевидными кристаллами в сростках с гётитом (рис. 7, к). Установлены зерна апатита II (длиной до 70 мкм) с включениями пластинчатых кристаллов барита (рис. 7, м). Апатит содержит примеси S и Si (табл. 7).

ДИСКУССИЯ

Большинство «чужеродных» зерен в составе Fe-Mn корки аналогичны породообразующим и аксессуарным минералам базальтов подложки (рис. 2). Их присутствие в составе корки объясняют наложением гидротермальных процессов или размывом базальтов подложки (Штеренберг, Васильева, 1979; Давыдов и др., 1998; Коноплева и др., 2004; Торохов, Мельников, 2005).

Самородные металлы разбиваются на две контрастные группы: 1) входящие в состав сульфидов базальтов (Fe, Cu, Ni, Co, Zn, Pb, Ag), 2) элементы кислородсодержащих аксессуариев базальтов (Fe, Ti, Cr, W, Al, Si). Особый интерес представляют наблюдаемые в HS-концентратах ЖМК «микрокапли» самородного железа, Ni-содержащего самородного железа (рис. 4, д–з), самородного никеля, самородных Cr-содержащего и Fe-содержащего никеля (рис. 4, м–о), а также самородной меди (рис. 4, п). Морфология и химический состав предполагают высокотемпературное восстановление и кристаллизацию «микрокапель» из расплавов этих металлов. Элементы первичных аксессуариев в базальтах в тех же высокотемпературных условиях, видимо, восстанавливались и в результате диффузии входили в состав твердых

растворов самородных металлов. Зерна минералов базальтов и самородных металлов, видимо, привносились газовыми потоками в Fe-Mn корку по границам зерен и другим «каналам» проницаемости в базальтах в виде наночастиц и микрокапель металлических расплавов. Такая форма переноса зерен из базальтовой подложки в Fe-Mn корки была предложена О.Н. Колесник и Н.В. Астаховой (2018). Т. Обертюр с соавторами (Oberthur et al., 2021, 2023) допускают возможность привноса Fe-Pt минералов и небольших микрокапель сплавов металлов в трубки железистых дунитов Моихук и Онвервахт, Бушвельд (ЮАР) из более ранних магнезиальных дунитов. Микрокапли коагулировали с образованием более крупных зерен.

Совокупность рассмотренных фактов объясняет «богатую рудную минералогию» Fe-Mn корок на базальтах. По данным Н.В. Астаховой и соавторов (2010), комплексы рудных минералов в базальтах и в сопровождающих их Fe-Mn корках практически идентичны (например, в подводных возвышенностях Японского моря).

Возможные схемы преобразований первичных минералов базальтов (сульфидов и оксидов-аксессуариев) в самородные металлы следующие:

1) халькопирит $\text{CuFeS}_2 \rightarrow$ борнит $\text{Cu}_3\text{FeS}_4 \rightarrow$ халькозин $\text{Cu}_2\text{S} \rightarrow$ самородная медь Cu^0 ;

2) теннантит $\text{Cu}_{10}(\text{Zn}, \text{Fe})_2\text{As}_4\text{S}_{13} +$ сфалерит $\text{ZnS} \rightarrow$ самородная латунь (Cu, Zn);

3) халькопирит $\text{CuFeS}_2 +$ касситерит SnO_2 (?)⁵ \rightarrow самородная бронза (Cu, Sn);

4) пентландит (?) (в HS-конcentратах не обнаружен) \rightarrow «никелевый пентландит» $\text{Ni}_4\text{S}_3 \rightarrow$ самородный никель Ni;

5) пирит FeS_2 /пирротин (?) (в HS-конcentратах не обнаружен) \rightarrow самородное железо Fe;

6) пирит FeS_2 /пирротин + пентландит (?) \rightarrow самородное железо (Fe, Ni, Co);

7) хромшпинелид $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{Al})_2\text{O}_4 \rightarrow$ самородное железо (Fe, Cr, Al);

8) галенит $\text{PbS} \rightarrow$ самородный свинец Pb;

9) титаномагнетит $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+}, \text{Ti}, \text{Al})_2\text{O}_4 \rightarrow$ самородный титан (Ti, Fe, Al);

10) вольфрамит $\text{FeWO}_4 \rightarrow$ самородный вольфрам W;

11) аргентит/акантит $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow$ примесь Ag в самородной бронзе.

Рассмотренные схемы предполагают вынос значительной части железа и серы из первичных минералов. Примером служат пористые зерна халькозина (рис. 3, *в*; табл. 2, ан. 3) и самородной меди (Cu, Ni) (рис. 4, *т*; табл. 3, ан. 4). Пористость наблюдается и у некоторых других зерен исходных сульфидов, например, Ag-сульфида (рис. 4, *н*) и самородных металлов (самородный вольфрам; рис. 5, *д*, *е*) в базальтах.

Возможный механизм образования «никелевого пентландита» состоит в плавном нагревании пентландита и его быстром охлаждении при ~ 800 °C, что приводит к образованию «безжелезистого никелевого пентландита» примерного состава Ni_4S_3 (Диаграммы состояния..., 2001). Нами в изученном образце определен именно «безжелезистый никелевый пентландит» (табл. 2, ан. 2); известно, что для пентландита

⁴ В литературе рассматриваются различные условия подобных преобразований. Например, ряд халькопирит \rightarrow борнит \rightarrow халькозин реализуется при комнатной температуре в условиях повышения Eh среды (Гаррелс, 1962; Гаррелс, Крайст, 1968). Процессы замещения сульфидов железа сульфидами меди протекают в зонах окисления и вторичного сульфидного обогащения меднорудных и полиметаллических месторождений. Также образование самородной меди связано с высокотемпературной восстановительной обстановкой.

⁵ В HS-конcentратах не обнаружен, но определен в Fe-Mn корках и в базальтах (Астахова и др., 2010).

$(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$ $(\text{Ni} + \text{Fe})/\text{S} = 9/8 = 1.125$, а для «пентландита никелевого» Ni_4S_3 $\text{Ni}/\text{S} = 4/3 = 1.333$ (Ni_4S_3 по отношению к обычному пентландиту обеднен и серой).

Для выбора адекватной модели формирования рассмотренных рудных ассоциаций необходим анализ системы Fe-Mn корка + базальт в отношении фугитивности кислорода (Frost, 1991) и температуры (Баннх и др., 1986; Диаграммы состояния..., 1996–2001). Для базальтов температура кристаллизации, определенная по результатам гомогенизации расплавных включений во вкрапленниках клинопироксена и по составу этого минерала, лежит в интервале 1100–1295 °C (Сафонова и др., 2008). Фугитивность кислорода соответствует обычному для базальтов фаялит-магнетит-кварц буферу (FMQ).

Для минералов Fe-Mn корки температурные условия следующие:

1) самородное железо – вюстит, ~1500 °C (солидусы «микрокапель» сплавов Fe, Ni и Cr);

2) самородное железо – силициды железа, 1212–1040 °C (Шевко и др., 2014);

3) вюстит – магнетит, > 570 °C (устойчивость твердого раствора вюстит – магнетит).

Образование самородных металлов и некоторых других рудных минералов в Fe-Mn корках и в базальтах подложки может быть связано с воздействием на породы высокотемпературного газогидротермального или «сухого» восстановительного (Рычагов и др., 2005) рудоносного флюида, отделившегося от базальтового расплава. О.Н. Колесник и Н.В. Астахова (2018) разделяют рудные минералы на три группы: 1) высокотемпературную (самородные металлы, «интерметаллиды», фосфиды; 300–400 °C); 2) среднетемпературную (оксиды, сульфиды, сульфаты; 200–300 °C); 3) «низкотемпературные наложенные» минералы (железистые алюмосиликаты, оксиды железа и марганца в порах базальтов; < 100 °C). С.Н. Рычагов и соавторы (2005) считают, что температура рудоносного флюида была не ниже 500–600 °C.

Существует гипотеза о космогенном источнике присутствующих в океанических Fe-Mn корках тенитовых (Ni, Fe) микроглобул («микрометеоритов») с мельчайшими (< 1 мкм, «космическая пыль») включениями Rh-содержащей платины (Савельев и др., 2020). Эти микроглобулы окружены каймами Fe-Mn гидроксидов. Однако космогенная модель не может объяснить присутствие в составе корок других самородных металлов (самородных никеля, меди, титана, вольфрама).

Важно подчеркнуть, что температура образования самородных металлов ~1500 °C, (солидусы сплавов Fe, Ni и Cr) существенно выше температуры кристаллизации базальтовой магмы. Поэтому они не могли возникнуть из постмагматического базальтового флюида. А.Е. Лукин (2009) рассматривает возможность их появления в результате деятельности глубинных резко восстановительных горячих газовых потоков, связанных с суперплюмами (Рябчиков, Когарко, 2006; Карпов и др., 2012; и др.).

В условиях магнетит-гематитового (МН) буфера флюид может существовать только в форме вода + углекислота (Граменицкий и др., 2000). Как следствие, в Fe-Mn корке создаются окислительные условия минералообразования, и кристаллизация Cr-Ti-Fe оксидов и самородных металлов невозможна. Многие зерна «чужеродных» минералов в HS-концентрациях присутствуют в сростаниях с гётитом (рис. 2, д; 2, з; 2, о; 3, к; 4, в-з; 4, к; 5, б; 5, е; 6, а; 7, б; 7, в; 7, е; 7, ж-к), с вернадитом (рис. 4, о; 4, с; 4, у; 7, а), с гётитом и вернадитом (рис. 4, ж; 7, з; 7, д). Установлены различные степени замещения (все «чужеродные» минералы – оксиды и самородные металлы – присутствуют в Fe-Mn корке только в качестве реликтов), вплоть до полных псевдоморфоз гётита по этим минералам (рис. 7, в-и). Подчеркнем в этой связи, что присутствие широкого комплекса рудных минералов в Fe-Mn корке не является доказательством их кристаллизации непосредственно в этой корке.

Гидрогенное формирование океанических Fe-Mn корок и конкреций происходит в результате осаждения растворенных ионов Mn^{2+} (Ba^{2+} , Sr^{2+})⁶ и коллоидных частиц гидроксида железа $Fe(OH)_3$ на поверхности подводных возвышенностей (Безруков и др., 1976; Glasby et al., 1976; Halbach et al., 1981; Андреев, Андреева, 1984; Новиков, 2019). Минералы марганца извлекают очень незначительные количества катионов тяжелых металлов из пограничного слоя придонной воды (Новиков, 2019). При этом глубина океана (1000–6000 м), давление (100–600 атм), температура придонного слоя воды (1.5–4 °С) не оказывают заметного влияния на образование и рост Fe-Mn отложений (Новиков, 2019). Можно предположить, что тяжелые металлы и ряд других элементов (Si, Al, Ca, P, S) заимствовались из магматических пород подложки, в том числе в форме «чужеродных» частиц, извлеченных флюидным потоком из базальтов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Традиционным источником самородных металлов и других рудных минералов в Fe-Mn рудах и базальтах подложки считается высокотемпературный постмагматический газогидротермальный или «сухой» восстановительный (Рычагов и др., 2005) рудоносный флюид, отделившийся от базальтового расплава (Арсмаков и др., 1988; Астахова, 2007а, 2007, 2008, 2009, 2013; Астахова, Введенская, 2003; Астахова, Колесник, 2011; Астахова, Леликов, 2013; Астахова и др., 2003, 2013; 2014; Колесник, Астахова, 2018; и др.). С нашей точки зрения, формирование Fe-Mn корок на базальтах обусловлено концентрированием металлов за счет двух контрастных источников: 1) осаждения из морской воды океана растворенных ионов Mn^{2+} (Ba^{2+} , Sr^{2+}) и коллоидных частиц гидроксидов железа $Fe(OH)_3$ на поверхности подводных базальтовых возвышенностей; 2) кристаллизации железа и широкого спектра металлов (черных, цветных и благородных) в форме самородных фаз из глубинных мантийных флюидных потоков.

Авторы искренне признательны коллегам Л.И. Анисеевой, С.И. Андрееву, М.П. Торохову и В.Е. Казаковой, предоставившим нам в 2001 г. для исследований образец Fe-Mn корки на базальтах, а также М.А. Яговкиной за проведение рентгенометрического анализа изученного образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Андреев С.И. Металлогения железомарганцевых образований Тихого океана. СПб: Недра, 1994. 191 с.
- Арсмаков Х.И., Кругляков В.В., Марушкин А.И. Самородные металлы и интерметаллические соединения в пелагических осадках Тихого океана // Литология и полезные ископаемые. 1988. № 4. С. 122–126.
- Астахова И.Н. Аутигенные образования в позднекайнозойских отложениях окраинных морей востока Азии. Владивосток: Дальнаука, 2007а. 244 с.
- Астахова И.Н. Железо-марганцевые образования Японского моря, их химический состав и генезис. М.: Наука, 2007б. С. 121–130.
- Астахова И.Н. Благородные, редкоземельные и цветные металлы в железомарганцевых корках Японского моря // Доклады РАН. 2008. Т. 422. № 4. С. 522–527.
- Астахова Н.В. Благородные и цветные металлы в железомарганцевых корках центральной части Охотского моря // Океанология. 2009. Т. 49. № 3. С. 440–452.
- Астахова Н.В. Формы нахождения и особенности распределения благородных и цветных металлов в железомарганцевых корках Японского моря // Океанология. 2013. Т. 53. № 6. С. 769–785.

⁶ В работе О.Н. Колесник и Н.В. Астаховой (2018) на представительной (8 образцов) выборке образцов Fe-Mn корок на базальтах подводных возвышенностей Японского моря показано концентрирование Ba и Sr именно в богатых марганцем корках.

Астахова Н.В., Введенская И.А. Химический состав и генезис железо-марганцевых образований подводных вулканов и возвышенностей Японского моря // Вулканология и сейсмология. **2003**. № 6. С. 1–8.

Астахова Н.В., Колесник О.Н. Акцессорные металлы в железо-марганцевых корках хребта Галагана (Японское море) // Тихоокеанская геология. **2011**. Т. 30. № 6. С. 97–109.

Астахова Н.В., Колесник О.Н., Съедин В.Т. Рудная минерализация в вулканических породах подводных возвышенностей Японского моря // Геохимия. **2014**. № 2. С. 158–177.

Астахова Н.В., Леликов Е.П. Особенности железо-марганцевого рудообразования на подводном хребте Витязя // Геология и геофизика. **2013**. Т. 54. № 5. С. 676–686.

Астахова Н.В., Колесник О.Н., Съедин В.Т. Цветные, благородные и редкоземельные металлы в железомарганцевых корках и базальтах возвышенности Беляевского (Японское море) // Вестник КРАУНЦ. Серия Науки о Земле. **2010**. № 2. Вып. 16. С. 152–166.

Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П. и др. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. М.: Металлургия, **1986**. 440 с.

Батурин Г.Н. Руды океана. М.: Наука, **1993**. 301 с.

Бортников Н.С., Мочалов А.Г., Черкашев Г.А. Самородные минералы и интерметаллиды благородных и цветных металлов в осадках впадины Маркова, Срединно-Атлантический хребет // Доклады РАН. **2006**. Т. 409. № 4. С. 522–527.

Главатских С.Ф., Трубкин Н.В. Первые находки самородных вольфрама и серебра в продуктах эскалаций большого трещинного Толбачинского извержения (Камчатка) // Доклады РАН. **2000**. Т. 373. № 4. С. 523–526.

Граменицкий Е.Н., Котельников А.Р., Батанова А.М., Щекина Т.И., Плечов П.Ю. Экспериментальная и техническая петрология. М.: Научный мир, **2000**. 416 с.

Давыдов М.П., Сударинов С.М., Колосов О.В. Самородные металлы и интерметаллические соединения в осадках и взвешях гидротермально-активных сегментов Восточно-Тихоокеанского поднятия // Литология и полезные ископаемые. **1998**. № 1. С. 17–29.

Диаграммы состояния двойных металлических систем / Ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996–2000, **2001**. Т. 3. Книга 1. 972 с.

Карпов Г.А., Аникин Л.П., Николаева А.Г. Самородные металлы и интерметаллиды в пеплах действующих вулканов Камчатки и Исландии / Материалы конференции, посвященной Дню вулканолога «Вулканизм и связанные с ним процессы» ИВиС ДВО РАН. **2012** г. Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН. Петропавловск-Камчатский.

Колесник О.Н., Астахова Н.В. Зерна цветных и благородных металлов в железо-марганцевых образованиях и магматических породах подводных возвышенностей Японского моря // Океанология. **2018**. Т. 58. № 1. С. 80–88.

Коноплева Е.В., Батурин Г.Н., Голева Р.В., Дубинчук В.Т., Мельников М.Е., Ожогина Е.Г., Юбко В.М. Формы золота и платины в железомарганцевых корках Магеллановых гор (Тихий океан) // Доклады РАН. **2004**. Т. 397. № 2. С. 253–257.

Лукин А.Е. Самородно-металлические микро- и нановключения в формациях нефтегазоносных бассейнов – трассеры суперглубинных флюидов // Геофизический журнал. **2009**. Т. 31. № 2. С. 61–92.

Новиков В.Г. Железомарганцевые отложения в океане: от наночастиц до макрообъектов // Природа. **2019**. № 11. С. 39–49.

Рудашевский Н.С., Крецер Ю.Л., Анисеева Л.И., Андреев С.И., Торохов М.П., Казакова В.Е. Минералы платины в железомарганцевых океанических корках // Доклады РАН. **2001**. Т. 378. № 2. С. 246–250.

Рудашевский Н.С., Бураков Б.Е., Лупал С.Д., Шулюяков А.Д., Курец В.И., Хаецкий В.В. Высвобождение и концентрирование акцессорных минералов посредством электроимпульсной дезинтеграции – эффективный метод технологической минералогии // ЗВМО. **1991**. Вып. 1. С. 72–81.

Рудашевский Н.С., Крецер Ю.Л., Рудашевский В.Н. Рациональная технология исследования минералогии руд месторождений элементов платиновой группы / Годичное собрание Минералогического общества при РАН. Санкт-Петербург. 30 мая – 1 июня 2001, СПб., **2001**. С. 150–151.

Рудашевский Н.С., Лупал С.Д., Рудашевский В.Н. Гидравлический классификатор. Патент на изобретение № 216530. Российская Федерация. М., **2001**.

Рудашевский Н.С., Рудашевский В.Н. Гидравлический классификатор. Патент на изобретение № 2281808. Российская Федерация. М., **2006**.

Рудашевский Н.С., Рудашевский В.Н. Гидравлический классификатор. Патент на изобретение № 69418, полезная модель. Российская Федерация. М., **2007**.

Рудашевский Н.С., Рудашевский В.Н. 3D-Минералогическая технология исследования руд и технологических продуктов коренных месторождений благородных металлов / Материалы

Юбилейного съезда Российского минералогического общества «200 лет РМО». СПб., 2017. Т. 2. С. 146–148.

Рычагов С.Н., Главатских С.Ф., Сандимирова Е.И., Белоусов В.И. Рудные минералы в структуре гидротермально-магматических систем: состав, распределение, условия формирования / Геотермальные и минеральные ресурсы областей современного вулканизма. Материалы Международного полевого Курило-Камчатского семинара. Петропавловск-Камчатский, 2005. С. 363–379.

Рябчиков И.Д., Когарко Л.Н. Физико-химические параметры материала глубинных плюмов // Геология и геофизика. 2016. Т. 57. № 5. С. 874–888.

Савельев Д.П., Философова Т.М. Минералогические особенности меловых щелочных базальтов п-ова Камчатский Мыс (Восточная Камчатка) / Вестник КРАУНЦ. Серия Науки о Земле. 2005. № 5. С. 152–166.

Савельев Д.П., Ханчук А.И., Савельева О.Л., Москалева С.В., Михайлик П.Е. Первая находка платины в космогенных сферах железо-марганцевых корок (гайот Федорова, Магеллановы Горы, Тихий океан) // Доклады РАН. Науки о Земле. 2020. Т. 491. № 2. С. 15–19.

Салтыковский А.Я., Титаева Н.А., Геншафт Ю.С. Изотопия, геохимия базальтов Исландии и мантийный плюм // Вулканология и сейсмология. 1998. № 3. С. 25–38.

Шевко В.М., Сержанов Г.М., Бадикова А.Д., Утеева Р.А. Термоповедение силицидов железа // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2014. Ч. 3. № 10. С. 41–45.

Торохов М.П., Мельников М.Е. Акцессорные минералы в гидrogenных железомарганцевых корках Тихого Океана – россыпной механизм накопления // Доклады РАН. 2005. Т. 405. № 4. С. 511.

Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов, т. I, II, М.: Металлургиздат, 1962, 1488 с.

Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1984. 592 с.

Штеренберг Л.Е., Васильева Г.Л. Самородные металлы и интерметаллические соединения в осадках северо-восточной части Тихого океана // Литология и полезные ископаемые. 1979. № 2. С. 133–139.

Штеренберг Л.Е., Александрова В.А., Габлина И.Ф. др. Состав и строение марганцевых корок Японского моря // Тихоокеанская геология. 1986. № 1. С. 125–128.

Юткин Л.А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности. Л.: Машиностроение, 1986. 253 с.

Platinum-Bearing Fe-Mn Oceanic Crust on Basalts: Mineralogy and Model of Formation

N. S. Rudashevsky^a, V. N. Rudashevsky^{a,*}, O. V. Alikin^a

^a«CNT Instruments», Saint Petersburg, Russia

*e-mail: vlad.rudashevsky@gmail.com

Fe-Mn oceanic crust on basalts of the guyot in the Mid-Pacific Seamount (Pacific Ocean, depth 2486 m, chemical composition (wt %): Mn 24.2, Fe 12.6, Ni 0.59, Co 0.72, Cu 0.13; (ppm) Pt 0.35, Pd 0.0052), was studied using 3D-technology of mineralogical research. In addition to dominating vernadite and goethite, the following minerals are identified in the hydroseparation (HS) concentrates of the crust: 1) rock forming and accessory minerals of basalts (clinopyroxene, plagioclase, potassium feldspar, biotite, ilmenite, titanomagnetite, Ti-chrome spinel, zircon, apatite); 2) sulfides that are identical to those from the basalt substrate (pyrite, chalcopyrite, bornite, chalcocite, tennantite, nickel pentlandite Ni₄S₃, sphalerite, galena, argentite/acantite, molybdenite); 3) native metals (iron, nickel, copper, titanium, tungsten); 4) iron silicides (gupeite Fe₃Si, xifengite Fe₃Si₃, and hapkeite Fe₃Si₃); 5) platinum group minerals - unnamed (Cu,Pt)₄Si and rustenburgite (Pt,Pd)₃(Sn,Sb). The complexes of ore minerals in basalts are identical to those of the Fe-Mn crusts. Basalt accessories are assumed to be primary phases and a source of metals for the formation of native minerals. “Microdroplets” of native iron Fe, (Fe,Ni), nickel Ni, (Ni,Cr), (Ni,Fe) and copper Cu (sizes 20–100 microns, degree of sphericity up to 100%) represent the products of their crystallization from metal melts in basalts, transported by deep fluid into Fe-Mn crusts on these rocks. The zoned microglobules of 20–70 microns sizes with iron or native nickel (core) + successive rims of wüstite-magnetite and Fe-Mn hydroxides

were identified. They were apparently formed during the movement of these solid microparticles (from bottom to the top) along intergranular spaces and other permeability channels in basalts under conditions of increasing oxygen fugacity and falling temperature at various levels of deep fluid infiltration. The crystallization of native metals in the Fe-Mn crust that are characterized by low-temperature ($<10\text{ }^{\circ}\text{C}$) and oxidizing (f_{O_2} MHG magnetite-hematite-goethite) conditions of mineral formation is impossible. The goethite replacement to different extent of many grains of relict Fe-minerals (sulfides and native metals) that are "foreign" to the Fe-Mn crust have been established. Fe-Mn crusts were formed as a result of the precipitation of colloidal particles Mn^{2+} (Ba^{2+} и Sr^{2+}), to a lesser extent of the iron hydroxide $\text{Fe}(\text{OH})_3$, as well as the concentration and transformation of micrograins of minerals of other metals, extracted by fluid from basaltic substrates. The comparison of the physico-chemical parameters of crystallization of basalts and native metals suggests another source of formation of native minerals in basalts, different from the postmagmatic basaltic fluid, i.e. deep-seated sharply reducing "hot" gas flows associated with superplumes. The mineralogical data determines a volcanogenic-fluid-oceanic model for the formation of Fe-Mn crusts on underwater oceanic elevations.

Keywords: oceanic Fe-Mn crusts, 3D-technology of mineralogical research, vernadite, goethite, minerals of basalts, iron silicides, "microdroplets" of native metals and alloys, platinum group minerals, superplume, oxygen fugacity, model of mineral formation

REFERENCES

- Anand M., Taylor L.A., Nazarov M.A., Shu J., Mao H.K., Hemley R.J. Space weathering on airless planetary bodies: Clues from lunar mineral hapkeite. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2005**. Vol. 101. P. 6847–6851.
- Andreev S.I. Metallogeny of ferromanganese formations in the Pacific Ocean. Saint Petersburg: Nedra, **1994**. 191 p. (*in Russian*).
- Arsamakov H.I., Krugliyakov V.V., Marukshin A.I. Native metals and intermetallic compounds in pelagic sediments of the Pacific Ocean. *Lithology and minerals.* **1988**. N 4. P. 122–126 (*in Russian*).
- Astakhova I.N. Authigenic formations in Late Cenozoic sediments of the marginal seas of Eastern Asia. Vladivostok: Dalnauka, **2007a**. 244 p. (*in Russian*).
- Astakhova I.N. Iron-manganese formations of the Sea of Japan, their chemical compositions and genesis. Moscow: Nauka, **2007b**. P. 121–130 (*in Russian*).
- Astakhova I.N. Noble, rare earth, and nonferrous metals in ferromanganese crusts of the Sea of Japan. *Doklady Earth Sci.* **2008**. Vol. 422. N 4. P. 1161–1166.
- Astakhova N.V. Precious and nonferrous metals in the ferromanganese crusts of the central Sea of Okhotsk. *Oceanology.* **2009**. Vol. 49. N 3. P. 405–417.
- Astakhova N.V. Occurrence forms and distribution of precious and base metals in ferromanganese crusts from the Sea of Japan. *Marine Geology.* **2013**. Vol. 53. N 6. P. 686–701.
- Astakhova N.V., Vedenskaya I.A. Chemical composition and genesis of iron-manganese formations of underwater volcanoes and seamounts in the Sea of Japan. *Volcan. Seismol.* **2003**. N 6. P. 1–8 (*in Russian*).
- Astakhova N.V., Kolesnik O.N. Accessory metals in ferromanganese crusts of the Galagana ridge (Sea of Japan). *Pacific Geology.* **2011**. Vol. 30. N 6. P. 97–109 (*in Russian*).
- Astakhova N.V., Kolesnik O.N., Syedin V.T. Ore mineralization in volcanic rocks from the submarine rises of the Sea of Japan. *Geochem. Int.* **2014**. Vol. 52. N 2. P. 144–161.
- Astakhova N.V., Lelikov E.P. Features of the iron-manganese ore formation of the underwater Vityaz ridge. *Geology and Geophysics.* **2013**. V. 54. N 5. P. 676–686 (*in Russian*).
- Astakhova N.V., Lelikov E.P. The specifics of ferromanganese ore formation on the submarine Vityaz' Ridge (Pacific slope of the Kuril island arc). *Russian Geol. Geophys.* **2013**. Vol. 54. N 5. P. 518–525 (676–686).
- Astakhova N.V., Kolesnik O.N., Syedin V.T. Non-ferrous, noble and rare earth metals in ferromanganese crusts and basalts of Belyavsky Seamount (Sea of Japan). *Bull. KRASEC. Earth Sci. Ser.* **2010**. Vol. 16. N 2. P. 152–166 (*in Russian*).
- Bannich O.A., Budberg P.B., Alisova S.P. et al. State diagrams of binary and multicomponent iron-based systems. Moscow: Metallurgy, **1986**. 440 p. (*in Russian*).
- Baturin G.N. Ocean ores. Moscow: Nauka, **1993**. 301 p. (*in Russian*).
- Bortnikov N.S., Mochalov A.G., Cherkashev G.A. Native minerals and intermetallic compounds of noble and non-ferrous metals in sediments of the Markov Basin, Mid-Atlantic Ridge. *Proc. Russian Acad. Sci.* **2006**. Vol. 409. N 4. P. 522–527 (*in Russian*).

Cabri L.J., McDonald A.M., Stanley C.J., Rudashevsky N.S., Poirier G., Wilhelmij H.R., Zue W., Rudashevsky V.N. Palladosilicide, Pd₂Si, a new mineral from the Kapalagulu intrusion, western Tanzania and the Bushveld Complex, South Africa. *Miner. Mag.* **2015**. Vol. 79. N 2. P. 295–307.

Davidov M.P., Sudarikov S.M., Kolosov O.V. Native metals and intermetallic compounds in sediments and suspensions of hydrothermally active segments of the East Pacific Rise. *Lithology and Minerals*. **1998**. N 1. P. 17–29 (in Russian).

Frost B.R. Magnetic petrology: factors that control the occurrence of magnetite in crustal rocks. In: *Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance*. Ed. by D.H. Lindsley. *Reviews in Mineralogy*. **1991**. Vol. 25. P. 129–219.

Glavatskikh S.F., Trubkin N.V. First findings of native tungsten and silver in the exhalation products of the large fissure eruption of Tolbachik volcano (Kamchatka). *Doklady Earth Sci.* **2000**. Vol. 373. N 4. P. 523–526 (in Russian).

Gramenitsky E.N., Kotelnikov A.R., Batanova A.M., Shekina T.I., Plechov P.Yu. Experimental and technical petrology. Moscow: Nauchny Mir, **2000**. 416 p. (in Russian).

Halbach P., Scherhag C., Heibisch V., Marchig V. Geochemical and mineralogical control of different genetic types of deep-sea nodules from the Pacific Ocean. *Miner. Deposita*. **1981**. Vol. 16. P. 59–84.

Karpov G.A., Anikin L.P., Nikolayeva A.G. Native metals and intermetallic compounds in the ashes of active volcanoes in Kamchatka and Iceland. In: *Proc. Conf. dedicated to Volcanologist Day "Volcanism and related processes" IVS FEB RAS*. Petropavlovsk-Kamchatsky, **2012** (in Russian).

Kolesnik O.N., Astakhova N.V. Grains of nonferrous and noble metals in iron–manganese formations and igneous rocks of submarine elevations of the Sea of Japan. *Marine Geol.* **2018**. Vol. 58. N 1. P. 71–78 (in Russian).

Konopleva E.V., Baturin G.N., Goleva R.V., Dubinchuk V.T., Melnikov M.E., Oshogina E.G., Yubko V.M. Forms of gold and platinum in ferromanganese crusts of the Magellan Mountains (Pacific Ocean). *Doklady Earth Sci.* **2004**. Vol. 397. N 2. P. 253–257 (in Russian).

Lukin A.E. Native-metallic micro- and nano-inclusions in the formations of oil and gas bearing basins-tracers of superdeep fluids. *Geophysical Journal*. **2009**. Vol. 31. N 2. P. 61–92 (in Russian).

Mizell K., Hein J.R., Au M., Gartman A. Estimates of metals contained in abyssal manganese nodules and ferromanganese crusts in the global ocean based on regional variations and genetic types of nodules. Ed. by Sharma R. In: *Perspectives on Deep-Sea Mining: Sustainability, Technology, Environmental Policy and Management*. Springer International Publishing, Cham, **2022**. P. 53–80.

Novikov V.G. Ferromanganese sediments in the ocean: from nanoparticles to macro-objects. *Priroda*. **2019**. N 11. P. 39–49 (in Russian).

Oberthur T., Goldmann S. The Mooihoek platinum pipe, Eastern Bushveld Complex, South Africa – geochemistry and mineralization. *Canad. J. Mine.* **2023**. Vol. 61. P. 507–535.

Oberthur T., Melcher F., Goldmann S., Frohlich F. High grade ores of the Onverwacht platinum pipe, Eastern Bushveld, South Africa. *Canad. Miner.* **2021**. Vol. 59. P. 1397–1435.

Phase diagrams of binary metal systems. Ed. by N.P. Lyakishev. Moscow: Mechanical Engineering, 1996–2000, **2001**. Vol. 3. Book 1. 972 p. (in Russian).

Richagov S.N., Glavatskikh S.F., Sandimirova E.I., Belousov V.I. Ore minerals in the structure of hydrothermal-magmatic systems: composition, distribution, conditions of formation. Geothermal and mineral resources of areas of modern volcanism. In: *Proc. Int. Kuril-Kamchatka field seminar*. Petropavlovsk-Kamchatsky, **2005**. P. 363–379 (in Russian).

Rudashevsky N.S., Kretser Yu.L., Anikeeva L.I., Andreev S.I., Torokhov M.P., Kazakhova V.E. Platinum minerals in ferromanganese oceanic crusts. *Doklady Earth Sci.* **2001**. Vol. 378. N 2. P. 246–250 (in Russian).

Rudashevsky N.S., Loupal S.D., Rudashevsky V.N. Hydraulic classifier. Patent N 216530. Russian Federation. Moscow, **2001**.

Rudashevsky N.S., Rudashevsky V.N. Hydraulic classifier. Patent N 2281808. Russian Federation. Moscow, **2006**.

Rudashevsky N.S., Rudashevsky V.N. Hydraulic classifier. Patent N 69418. Russian Federation. Moscow, **2007**.

Rudashevsky N.S., Rudashevsky V.N. 3D-Mineralogical technology for studying of ores and technological products of primary deposits of precious metals. In: *Proc. Anniversary Congress of the Russian Mineralogical Society "200 years of the RMS"*. Saint Petersburg, **2017**. Vol. 2. P. 146–148 (in Russian).

Rudashevsky N.S., Rudashevsky V.N., Lupal S.D. "Method for separating granular materials and device for carrying out said method". Patent Cooperation Treaty PCT/RU01/00123, Moscow, 20 April 2001, 10 May **2001**. (Russian and English text).

Rudashevsky N.S., Garuti G., Andersen J.C.O., Kretser Y.L., Rudashevsky V.N., Zaccarini F. Separation of accessory minerals from rocks and ores by hydroseparation (HS) technology: method and application to CHR-2 chromitite, Niquelandia, Brazil. *Trans. Inst. Min. Metall. Section B, Appl. Earth. Sci.* **2002**. Vol. 111. P. B87–B94.

Ryabchikov I.D., Kogarko L.N. Physicochemical parameters of the deep mantle plumes. *Russian Geol. Geophys.* **2016**. Vol. 57. N 5. P. 874–888 (in Russian).

Savelyev D.P., Filosofova T.M. Mineralogical features of Cretaceous alkaline basalts of the Kamchatsky Mys Peninsula (Eastern Kamchatka). *Bull. KRASEC. Earth Sci. Ser.* **2005**. N 5. P. 152–166 (in Russian).

Savelyev D.P., Khanchuk A.I., Savelyeva O.L., Moskaleva S.V., Mikhailik P.E. First find of platinum in cosmogenic spherules of ferromanganese crusts (Fedorov Guyot, Magellan Seamounts, Pacific Ocean). *Doklady Earth Sci.* **2020**. Vol. 491. N 2. P. 199–203.

Saltikovskiy A.Ya., Titayeva N.A., Genshaft Yu.S. Isotopy, geochemistry of Icelandic basalts and mantle plume. *Volcanol. Seismol.* **1998**. N 3. P. 25–38 (in Russian).

Shevko V.M., Serzhanov G.M., Badikova A.D., Uteyeva R.A. Thermal behavior of iron silicides. *Int. J. Applied Fundamental Res.* **2014**. Part. 3. N 10. P. 41–45 (in Russian).

Torokhov M.P., Melnikov M.E. Accessory minerals in hydrogenous ferromanganese crusts of the Pacific Ocean: Placer accumulation mechanism. *Doklady Earth Sci.* **2005**. Vol. 405. N 9. P. 1288–1290.

Hansen M., Anderko K. Constitution of binary alloys. McGraw-Hill, New York, **1958**. 989 p.

Shunk F.A. Constitution of Binary Alloys: Second Supplement (McGraw-Hill Series in Materials Science and Engineering). McGraw-Hill Companies, **1969**.

Shterenberg L.E., Vasilyeva G.L. Native metals and intermetallic compounds in sediments of the northeastern Pacific Ocean. *Lithology and minerals.* **1979**. N 2. P. 133–139 (in Russian).

Shterenberg L.E., Aleksandrova V.A., Gablina I.F. et al. Composition and structure of manganese crusts of the Sea of Japan. *Pacific Geology.* **1986**. N 1. P. 125–128 (in Russian).

Usui A., Nishimura A. Submersible observations of hydrothermal manganese deposits on the Kaikata Seamount, Izu-Ogasawara (Bonin) Arc. *Marine Geol.* **1992**. Vol. 106. P. 203–216.

Yutkin L.A. Electrohydraulic effect and its application in industry. Leningrad: Mechanical Engineering, **1986**. 253 p. (in Russian).

Yu Zuxiang. Two new minerals gupeiite and xifengite in cosmic dusts from Yanshan. *Acta Petrogica Mineralogica et Analytica.* **1984**. N 3. P. 231–238.

ФЛЮИДНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В КВАРЦЕ ЗОЛОТОРУДНЫХ ПРОЯВЛЕНИЙ И РОССЫПНЫХ ЗОЛОТОКВАРЦЕВЫХ СРОСТКОВ СОЛОЛИЙСКОГО ПОДНЯТИЯ ОЛЕНЕКСКОГО СВОДА

© 2024 Д. чл. В. Н. Кардашевская^{1,*}, д. чл. Б. Б. Герасимов^{1,**},
д. чл. А. А. Томиленко², В. Н. Бочаров³

¹*Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН, пр. Ленина, 39,
Якутск, Республика Саха (Якутия), 677980 Россия*

²*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
пр. Акад. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия*

³*Санкт-Петербургский государственный университет, ресурсный центр «Геомодель»,
Университетская наб., д. 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

**e-mail: kardashevskaya92@mail.ru*

***e-mail: bgerasimov@yandex.ru*

Поступила в редакцию: 08.12.2023 г.

После доработки: 09.02.2024 г.

Принята к публикации: 14.02.2024 г.

Изучены флюидные включения в жильном кварце с золотосульфидным оруденением из метаморфизованных песчаников экитской серии и метариолитов раннего протерозоя, в кварцевой брекчии из зоны наложенной золоторудной минерализации по песчаникам ранне-среднепермского возраста, а также в кварцевой с самородным золотом гальке россыпи р. Сололи. Установлено, что образование кварцевых брекчий происходило в широком интервале температур (от 230 до 425 °С) из флюида, в составе которого преобладали углекислота и азот. Предполагается, что повышенное содержание азота может быть связано с химической реакцией между флюидом и аммоний-содержащими силикатами вмещающих пород, в которых азот в форме NH_4^+ изоморфно замещает калий на регрессивной стадии метаморфизма. Вместе с тем при формировании изученных брекчий не исключается участие мантийного азота, который поступал по Анабаро-Экитскому глубинному разлому. Близкие температуры гомогенизации и сходный характер водно-солевого состава для флюидных включений кварцевых жил, инъецирующих метапороды экитской серии и метариолиты, дают основание предположить одновременность их образования и отнести к общему этапу рудообразования. Коренными источниками гальки кварца с самородным золотом р. Сололи служили кварцевые жилы с золотосульфидной минерализацией, о чем свидетельствует сходство флюидных включений по основным характеристикам. Благоприятным фактором для осаждения Au являлись окислительные условия минералообразования, на что указывает преобладающее содержание CO_2 во флюидных включениях, что сыграло роль геохимического барьера и привело к повышенному содержанию золота в кварцевых жилах.

Ключевые слова: Сибирская платформа, Оленекский свод, Сололийское поднятие, флюидные включения, рамановская спектроскопия, кварцевая брекчия, жильный кварц, золотокварцевый сросток, рудные проявления

DOI: 10.31857/S0869605524020033, **EDN:** RNHIML

ВВЕДЕНИЕ

На Сололийском поднятии Оленекского свода известны многочисленные россыпные проявления золота с неустановленными коренными источниками (рр. Эекит, Таас Эекит, Сололи, Улахан Сололи и др.) (Герасимов, Никифорова, 2004). Предшественниками предполагалась связь россыпей с оруденением докембрийского этапа (Виноградов, 1967; Шпунт, 1974; Яблокова и др., 1988). Вместе с тем до сих пор поиски рудных источников, предпринимавшиеся такими организациями как НИИГА, ПГО «Якутскгеология», ПГО «Аэрогеология», не привели к положительным итогам. В связи с этим особенно актуальным является определение поисковых критериев золотого оруденения на территории. На современном этапе исследований по результатам изучения типоморфизма россыпного золота выделено две разновидности самородного золота (Герасимов, 2023). Первая разновидность – типичное самородное золото большинства россыпных проявлений северо-восточной части Сибирской платформы, связанное с промежуточными коллекторами пермского и рифейского возраста, широко развитыми в изучаемом районе. Вторая разновидность – слабоокатанное самородное золото ближнего сноса. Слабая окатанность, невыкрошившийся кварц, неизменное внутреннее строение, отсутствие коррозионной оторочки свидетельствуют о том, что источниками этого самородного золота являются близлежащие рудные проявления. Ко второй разновидности относятся крупные сростки самородного золота с кварцем, обнаруженные в русловом аллювии р. Сололи.

В настоящей работе представлены результаты изучения флюидных включений в жильном кварце с золотосульфидным оруденением, развитом в сланцах и метаморфизованных песчаниках эекитской серии раннего протерозоя и метариолитах этого же возраста, в кварцевой брекчии из зоны наложенной золоторудной минерализации по песчаникам ранне-среднепермского возраста, а также в золотокварцевом сростке россыпи р. Сололи. Основная цель исследований заключалась в реконструкции условий образования кварцевых жил и золотокварцевых сростков Сололийского поднятия.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Флюидные включения (ФВ) в кварце изучались методами оптической микроскопии, криометрии, термометрии и рамановской спектроскопии.

Микротермометрические исследования включений проводились в лаборатории термобарогеохимии ИГМ СО РАН (г. Новосибирск) на микротермокамере THMSG-600 фирмы Linkam, установленной на оптическом микроскопе Olympus BX51 с набором длиннофокусных объективов. Исследования проводились в диапазоне температур от -196 до $+600$ °С, точность измерения составляла $0.1-0.3$ °С в интервале температур от $+60$ до -60 °С и $1-5$ °С за пределами данного интервала. Концентрация и солевой состав ФВ изучались методом криометрии. Состав солей включений определялся по температуре эвтектики ($T_{эвт.}$) (Борисенко, 1977). Концентрация солей рассчитывалась по температуре плавления льда ($T_{пл.льда}$) на основе данных системы $NaCl-H_2O$ (Vodnar, Vityk, 1994). Температуры гомогенизации ($T_{гом.}$) двухфазных включений определялись по исчезновению газового пузырька методом термометрии. Присутствие растворенных газов значительно снижает влияние давления на температуру гомогенизации и позволяет считать ее близкой к температуре минералообразования (Реддер, 1987). Состав газовой фазы ФВ в кварце исследован с помощью КР-спектрометра Horiba Lab Ram HR 800, оснащенного твердотельным лазером с длиной волны 532 нм, мощностью 100 мВт и микроскопом Olympus BX-41 с рабочими объективами $10x$ и $100x$. Содержание газов во флюидных включениях рассчитывалось по опубликованным методикам (Dubessy et al., 1989; Burke, 2001).

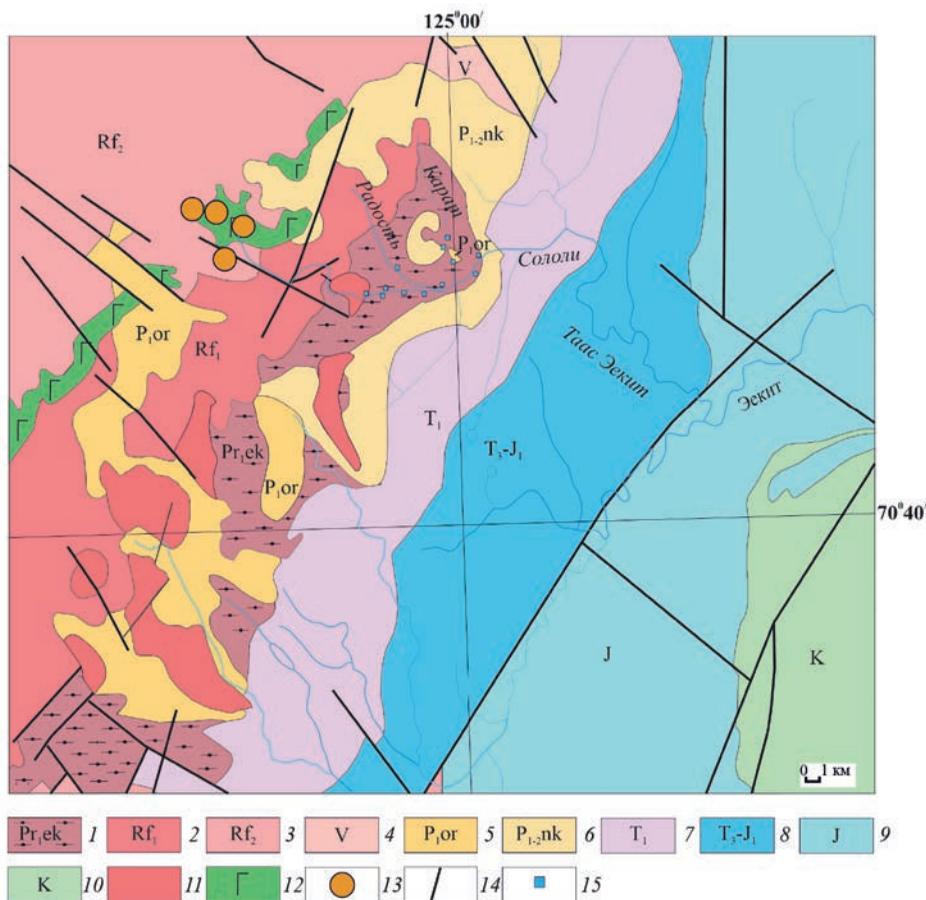


Рис. 1. Схема геологического строения дочетвертичных образований Сололийского выступа (по данным Сметанниковой и др. (2013) и фондовым материалам)

1 – образования эекитской серии раннего протерозоя; 2 – раннерифейские песчаники, алевролиты, гравелиты и конгломераты; 3 – среднерифейские песчаники, доломиты и известняки; 4 – вендские песчаники, конгломераты, доломиты и известняки; 5 – конгломераты, гравелиты, песчаники, углистые сланцы, алевролиты ортокинской свиты ранней перми; 6 – переслаивание пачек аргиллитов, алевролитов и песчаников ныкабытской свиты поздней перми; 7 – триасовые аргиллиты, алевролиты и туфопесчаники; 8 – поздне триасовые-раннеюрские конгломераты, песчаники, алевролиты; 9 – песчаники, конгломераты, прослои аргиллитов и алевролитов, линзы известняков юрского возраста; 10 – меловые песчаники, алевролиты, прослои и линзы конгломератов; 11 – гранитоиды раннепротерозойского возраста; 12 – раннерифейский уэтыяхский комплекс долеритов; 13 – вендский трахибазальт-трахитовый Монгусский комплекс; 14 – разломы; 15 – точки штуфного опробования.

Fig. 1. Geological scheme of the Pre-Quaternary formations in the Sololi Uplift, after (Smetannikova et al., 2013) and archive materials.

1 – rocks of the Early Proterozoic Eekite series; 2 – Early Riphean sandstones, siltstones, gritstones, and conglomerates; 3 – Middle Riphean sandstones, dolomites, and limestones; 4 – Vendian sandstones, conglomerates, dolomites, and limestones; 5 – conglomerates, gravelites, sandstones, carbonaceous shales, siltstones of the Early Permian Orthokinskaya formation; 6 – interbedding of patches of mudstones, siltstones, and sandstones of the Late Permian Nykabytakaya formation; 7 – Triassic mudstones, siltstones, and tuffaceous sandstones; 8 – Late Triassic – Early Jurassic conglomerates, sandstones, siltstones; 9 – Jurassic sandstones, conglomerates, interlayers of mudstones and siltstones, with lenses of limestones; 10 – Cretaceous sandstones, siltstones, interlayers and lenses of conglomerates; 11 – Early Proterozoic granitoids; 12 – Early Riphean dolerites of Uettyakhsky complex; 13 – Vendian trachybasalt-trachyte Mongusky complex; 14 – faults; 15 – points of the lump sampling.

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА РАБОТ

На исследованной территории на уровне современного эрозионного среза развиты отложения раннепротерозойского, рифейского, вендского, пермского, триасового, юрского (рис. 1) и четвертичного возрастов. Экильская серия нижнего протерозоя представлена филлитовидными сланцами и метаморфизованными в условиях зеленосланцевой фации песчаниками и алевролитами. На этих отложениях с резким угловым несогласием залегают толщи сыгынахтакской и кютюндинской серий нижнерифейского комплекса, представленные кварцевыми конгломератами, песчаниками, алевролитами, известняками и доломитами. Среднерифейские отложения представлены песчаниками, известняками, доломитами и алевролитами арымасской и дебенгдинской свит. Выше на неровной поверхности размыта среднерифейских пород прослеживаются отложения мастакской и хатыспытской свит вендского возраста, состоящие из песчаников, гравелитов с подчиненным количеством конгломератов и доломитов. На размытой поверхности отложений венда, рифея, нижнего протерозоя и магматических образований ранне-верхнепротерозойских комплексов залегают отложения ранне- и позднепермского возраста, представленные кварцевыми конгломератами, песчаниками и алевролитами. Породы триасового возраста имеют ограниченное распространение и представлены аргиллитами, алевролитами и туфопесчаниками. Отложения юрского возраста представлены преимущественно аргиллитами с незначительным количеством прослоев алевролитов и песчаников. Алевролиты, песчаники и аргиллиты мелового возраста закартированы в восточной части района. Песчано-галечные и песчано-суглинистые четвертичные отложения перекрывают водораздельные пространства, склоны и днища долин водотоков. В районе установлены ранне-, позднепротерозойские и вендские магматические образования. Раннепротерозойский комплекс представлен субщелочными габброидами, гранитоидами и метариолитами. С этими магматическими породами ассоциируют кварцевые и кварц-карбонатные жилы. К рифейскому магматическому комплексу относятся силлы и дайки долеритов. Вендские образования представлены штоками, дайками, некками и трубками взрыва, сложенными сиенит-порфирами и трахибазальтами (Сметанникова и др., 2013). В районе широко развиты разрывные нарушения, относящиеся к региональной Анабара-Экильской системе разломов раннепротерозойского заложения, которая неоднократно подновлялась, в том числе и в мезозое (Никифорова и др., 2018).

ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЯВЛЕНИЙ ЗОЛОТА

На исследуемой территории золоторудные образования обнаружены в кварцевых жилах, инфицирующих сланцы и метаморфизованные песчаники экильской серии и метариолиты раннепротерозойского возраста.

Кварцевые жилы, инфицирующие образования экильской серии, широко распространены в бассейне среднего течения р. Сололи. Жилы и прожилки представляют собой ветвящиеся, преимущественно согласные напластованию и реже секущие образования кварцевого, реже кварцево-карбонатного состава мощностью в среднем около 0.1 м (до 0.5 м в раздувах) видимой протяженностью до 25 м. Общий объем кварцево-жильного материала во вмещающих породах достигает 1–2%. Основная масса жил сложена молочно-белым и серым полупрозрачным кварцем с вкрапленностью пирита. Породы опробованы фрагментарно в разрозненных скальных выходах, развалах и осыпях средних и нижних течений водотоков. Основные породообразующие минералы рудных проявлений – кварц и полевые шпаты. Кварц характеризуется разнозернистой структурой, образуя 2 генерации. Кварц I чаще обрамляется мелкозернистым гранулированным кварцем II. Полевые шпаты представлены главным образом K, в меньшей степени Na-Ca минералами. В качестве аксессуарных установлены циркон, апатит, ильменит, рутил, барит.

Рудная минерализация (до 5%) в кварцевых жилах, инъецирующих метапесчаники и сланцы, состоит из самородного золота и сульфидов. Самородное золото характеризуется весьма мелкими (первые мкм) неправильными по форме выделениями. Среди сульфидов наиболее широко развит пирит, встречающийся в виде кристаллов или их агрегатов, довольно часто в ассоциации с калиевым полевым шпатом. Халькопирит встречается в виде небольших по размеру изометричных кристаллов. Сфалерит образует неправильные зерна размером до 50 мкм. Галенит наблюдается в виде небольших (первые мкм) изометричных кристаллов, иногда в виде включений в сфалерите. Редкоземельная минерализация представлена широко распространенным монацитом (Герасимов и др., 2023).

Риолиты раннепротерозойского возраста развиты по левобережью р. Сололи в бассейнах рек Радость и Карат. Как сами риолиты, так и вмещающие сланцы пронизаны маломощными (< 0.1 м) жилами и прожилками кварца. Кварц светло-серый, белый, разноморфный образует удлиненные ксеноморфные выделения. Рудная минерализация кварцевых жил в риолитах представлена сульфидами и самородным золотом. Сульфиды обнаружены в виде вкраплений размером первые мкм и представлены пиритом, арсенопиритом, халькопиритом и галенитом. Самородное золото характеризуется мелкими (до 5 мкм) комковидными и пластинчатыми (трещинными)

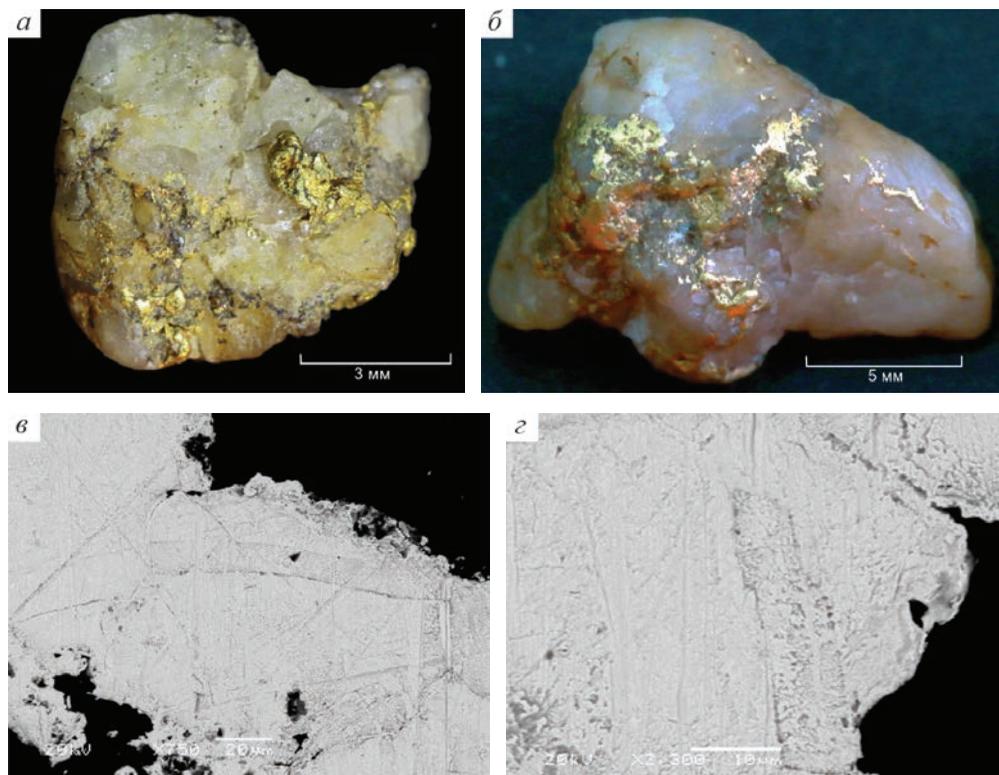


Рис. 2. Золото в сростках с кварцем россыпи р. Сололи.
a–б – общий вид; *в–г* – двойниковое внутреннее строение.
Fig. 2. Gold in intergrowth with quartz from the Sololi Creek placer.
a–б – general view; *в–г* – twinned internal structure.

выделениями. Кроме того, довольно часто встречаются мелкие зерна монацита (Герасимов и др., 2023). По установленным минеральным парагенезисам описанные золотосульфидные проявления отнесены к золото-кварц-сульфидному формационному типу. Кроме названных проявлений, выявлена золотосульфидная минерализация, наложенная по зоне тектонической трещиноватости на песчаники ныкабытской свиты ранне-среднепермского возраста. Песчаники подвержены интенсивному катаклазу и лимонитизации. По ним развиты многочисленные трещины горизонтального и вертикального заложения. В нижней части разреза измененных песчаников наблюдаются секущие их кварц-кальцит-сидеритовые брекчии со сложной ветвящейся морфологией с вкрапленной рудной минерализацией. Видимая мощность брекчий достигает 1.5 м. Нижнюю границу их распространения установить не удалось в связи со сложностью условий расчистки. Кварц образует разномерные выделения. Главный рудный минерал – галенит. Кроме этого, в брекчиях встречены пирит, киноварь, самородное серебро и ртутьсодержащее золото (Герасимов и др., 2023).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Характеристика флюидных включений. Для изучения флюидных включений были изготовлены двусторонне-полированные пластинки кварца толщиной 0.3–0.5 мм из 8 образцов, отобранных в метаспородах экиитской серии, риолитах, брекчиях, а также сросток кварца с золотом. В соответствии с известными критериями (Реддер, 1987) в кварце из жил в брекчиях, риолитах и метапесчаниках и мелкой гальки (золото-кварцевого сростка) россыпи р. Сололи были определены первичные и вторичные флюидные включения. Первичные включения встречаются в виде небольших скоплений либо приурочены к зонам роста минерала-хозяина. Вторичные включения приурочены к залеченным трещинам, которые секут кварцевые зерна. Отмечается сосуществование включений всех типов и соотношение различных фаз, что, вероятно, свидетельствует о гетерогенизации флюидной системы (вскипании). Поэтому температуры гомогенизации первичных ФВ можно считать температурами кристаллизации кварца.

В кварце из жил в брекчиях (р. Карат) первичные включения имеют неправильную форму (угловатую или вытянутую) и размер от 10 до 40 мкм (рис. 3). По фазовому составу при комнатной температуре среди первичных ФВ установлены два типа: 1) существенно газовые – однофазные с неустановленной фазой; 2) газовой-жидкие – двухфазные с объемом газового пузырька 20–30 об. %.

В кварце из жил в риолитах (р. Радость) обнаружены первичные включения размером от 10 до 45 мкм, которые имеют форму отрицательной огранки, реже округлую



Рис. 3. Типы флюидных включений в кварце из жил в брекчиях р. Карат. Г – газ, Ж – жидкость.
Fig. 3. Types of fluid inclusions in quartz from veins in the Karat River breccia. Г, vapor, Ж, liquid.

и вытянутую. По фазовому составу при комнатной температуре среди первичных ФВ встречаются три типа: 1) существенно газовые – однофазные (рис. 7, а); 2) газозо-жидкие – двухфазные с объемом газового пузырька 20–40 об.% (рис. 7, б); 3) водно-углекислотные – трехфазные с соотношением углекислотной (газовой или плотной жидкой CO_2) и водной фаз от 80:20 до 20:80 об.% соответственно (рис. 7, в).

В кварце из жил в метаморфизованных песчаниках и сланцах (р. Сололи) первичные флюидные включения в большинстве имеют неправильную форму вакуолей, реже округлую и угловатую, размер их составляет от 10 до 30 мкм. По фазовому составу среди первичных ФВ обнаружены три типа: 1) существенно газовые – однофазные (рис. 8, а); 2) газозо-жидкие – двухфазные с объемом газового пузырька 10–20 об.% (рис. 8, б); 3) водно-углекислотные – трехфазные с соотношением углекислотной (газовой или плотной жидкой CO_2) и водной фаз 70:30 об.% (рис. 8, в).

В кварце из кварцевой гальки с самородным золотом россыпи р. Сололи обнаружены первичные включения размером от 10 до 35 мкм, которые имеют вытянутую, неправильную и угловатую форму. По фазовому составу при комнатной температуре среди первичных ФВ встречаются три типа: 1) существенно газовые – однофазные (рис. 9, б); 2) газозо-жидкие – двухфазные с объемом газового пузырька 10–20 об.% (рис. 9, а, б); 3) водно-углекислотные – трехфазные с соотношением углекислотной (газовой или плотной жидкой CO_2) и водной фаз 80:20 об.% (рис. 9, в).

Температура гомогенизации, состав и соленость флюидных включений. Общий диапазон температуры гомогенизации первичных двухфазных включений в кварце из жил в брекчиях составляет 230–425 °С в жидкую и газовую фазу, где максимум определений приходится на диапазон 350–390 °С (рис. 4). Соленость варьирует в небольшом

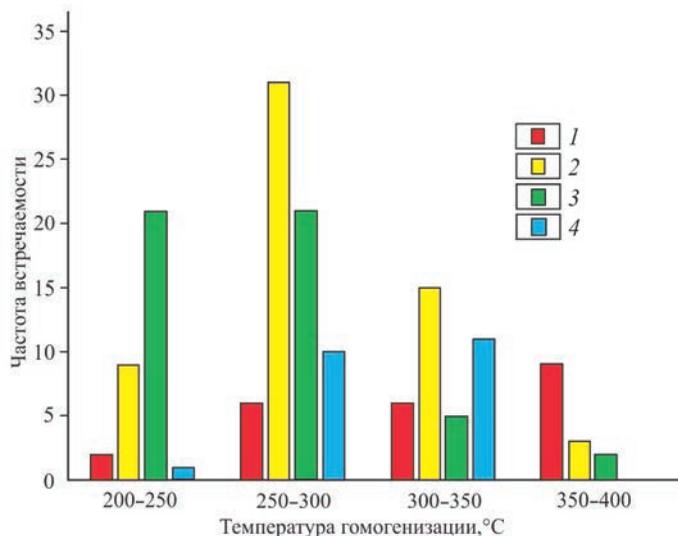


Рис. 4. Гистограмма распределения температур гомогенизации флюидных включений из кварцевых жил в различных породах и в золотокварцевом сростке Сололийского выступа.

1 – кварц в брекчиях, 2 – кварц в риолитах, 3 – кварц в метаморфизованных песчаниках и сланцах, 4 – кварц из золотоносной гальки россыпи р. Сололи.

Fig. 4. Histogram of distribution of the homogenization temperature for fluid inclusions in quartz from veins in different rocks and in an intergrowth quartz and gold, Sololi Uplift area.

1 – quartz in breccias, 2 – quartz in rhyolites, 3 – quartz in metamorphosed sandstones and slates, 4 – quartz in gold-bearing pebble from the Sololi River placer.

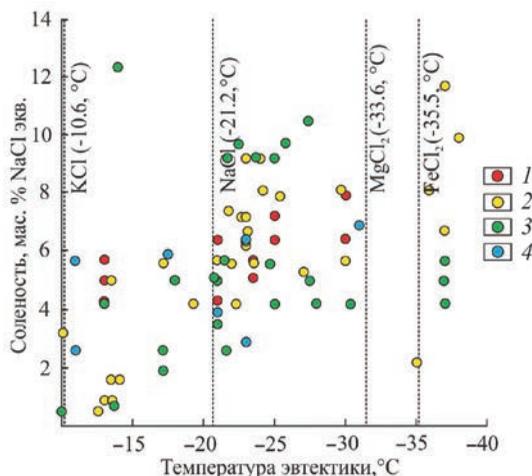


Рис. 5. Соотношение температуры эвтектики и солёности флюидных включений в кварцевых жилах и в золотокварцевом сростке Сололийского поднятия. Диаграмма построена с использованием данных (Бхаттачарайа, Паниграхи, 2011).

1 – кварц в брекчиях, 2 – кварц в риолитах, 3 – кварц в метаморфизованных песчаниках и сланцах, 4 – кварц из золотонесущей гальки россыпи р. Сололи.

Fig. 5. Ratio of eutectic temperature and salinity of fluid inclusions in quartz veins and in a gold-quartz intergrowth. The plot were constructed using data of (Bhattacharya, Panigrahi, 2011).

1 – quartz in breccias, 2 – quartz in rhyolites, 3 – quartz in metamorphosed sandstones and slates, 4 – quartz from gold-bearing pebble from the Sololi River placer.

интервале от 4.3 до 7.9 мас.% экв. NaCl. Температура эвтектики говорит о том, что в минералообразующем растворе преобладает NaCl с примесью хлоридов К (рис. 5). Вторичные включения гомогенизировались в жидкость при 165–180 °С и содержат водный раствор с концентрацией солей 5.7–7.9 мас.% экв. NaCl. Газовая составляющая первичных ФВ имеет углекислотный, азотный, азотно-углекислотный и азотно-углекислотно-метановый состав (рис. 6). Содержание CO₂ меняется от 16.8 до 100 мол.%, иногда газовая составляющая содержит примесь азота (70.1–81.3 мол.%), в некоторых случаях до 100 мол.% и метана (до 1.9 мол.%).

Гомогенизация включений в кварце из жил в риолитах происходит в интервале температур от 224 до 384 °С в жидкую и газовую фазу, с максимальным количеством определений в интервале 250–300 °С (рис. 4). Температура плавления CO₂ (–56.6 °С) в них изменяется от –55.6 до –58.0 °С, что свидетельствует о незначительной примеси низкокипящих газов. Температура эвтектики водно-солевой фазы меняется в широком диапазоне (от –10.1 до –38.0 °С), что указывает на присутствие хлоридов Na, K, Mg и Fe (рис. 5). Температура плавления льда колеблется от 0.9 до –8.0 °С, соответствуя солёности 0.5–12.0 мас.% экв. NaCl. Гомогенизация жидкой CO₂ в трехфазных включениях происходит при температурах 20.1–29.7 °С в жидкую фазу. Углекислота плавится при температуре от –54.7 до –58.0 °С, что несколько ниже температуры плавления чистой CO₂ и может указывать на незначительную примесь низкокипящих газов. Плавление газгидрата происходит в интервале +4.7...+9.8 °С. Вторичные включения гомогенизируются при температуре 216 °С в жидкую фазу. По данным рамановской спектроскопии первичные ФВ содержат CO₂ в количестве от 83.1 до 92.7 мол.%, N₂ – от 2.2 до 16.5 мол.% и CH₄ – от 0.1 до 0.9 мол.%. В единичных случаях в них отмечается присутствие H₂S (1.4 мол.%) (рис. 6). Также встречаются включения с газовой составляющей, представленной азотом (76.5–87.1 мол.%)

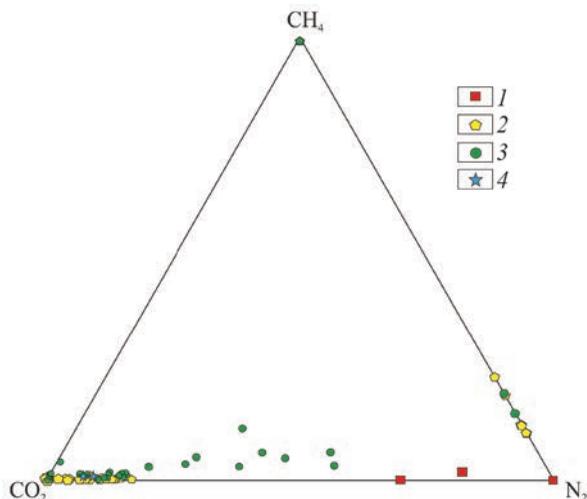


Рис. 6. Состав газовой составляющей флюидных включений (мол.%) в кварцевых жилах и в золотокварцевом сростке Сололийского поднятия по данным КР-спектроскопии.

1 – кварц в брекчиях, 2 – кварц в риолитах, 3 – кварц в метаморфизованных песчаниках и сланцах, 4 – кварц из золотоносной гальки.

Fig. 6. Composition of the gas phase in fluid inclusions (mol.%) in vein quartz and a gold-quartz intergrowth, according to the Raman spectroscopy data.

1 – quartz in breccia, 2 – quartz in rhyolites, 3 – quartz in metamorphosed sandstones and slates, 4 – quartz in gold-bearing pebble.

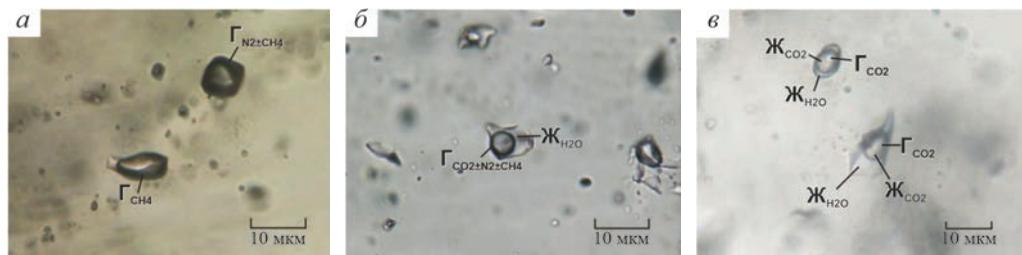


Рис.7. Типы флюидных включений в кварце из жил в риолитах р. Радости: а – однофазные, б – двухфазные, в – трехфазные. Г – газ, Ж – жидкость.

Fig.7. Types of fluid inclusions in quartz of veins in rhyolites of the Radost River: а – single-phase, б – two-phase, в – three-phase. Г – vapor, Ж – liquid.

с примесью метана (12.8–27.4 мол.%). Наряду с ними отмечаются преимущественно углекислотные, метановые и углекислотно-азотные ФВ.

Температуры гомогенизации (в жидкую и газовую фазу) включений в кварце из жил в метаморфизованных песчаниках и сланцах варьируют в интервале от 208 до 380 °С, где максимум определений приходится на интервал 200–300 °С (рис. 4). Температуры плавления чистой CO_2 во включениях (от -55.9 до -56.5 °С) свидетельствуют об отсутствии примесей метана или азота. Измеренные температуры эвтектики (-10.1 ... -37.0 °С) соответствуют водно-солевым растворам хлоридов К, Na, Mg и Fe (рис. 5). Концентрация солей растворов составляет 0.5–12.3 мас.% экв.



Рис. 8. Типы флюидных включений в кварце из жил в метаморфизованных песчаниках и сланцах р. Сололи: *а* – однофазные, *б* – двухфазные, *в* – трехфазные. Г – газ, Ж – жидкость.

Fig. 8. Types of fluid inclusions in quartz from veins in metamorphosed sandstones and slates of the Sololi River: *a* – single-phase, *б* – two-phase, *в* – three-phase. Г – vapor, Ж – liquid.

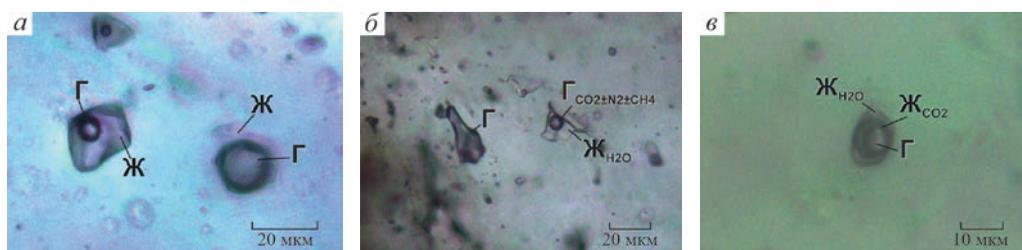


Рис. 9. Типы флюидных включений в кварце из золотоносной гальки россыпи р. Сололи: *а, б* – однофазные и двухфазные, *в* – трехфазные. Г – газ, Ж – жидкость.

Fig. 9. Types of fluid inclusions in quartz from gold-bearing pebble of the Sololi River placer: *a, б* – single-phase and two-phase, *в* – three-phase. Г – vapor, Ж – liquid.

NaCl. Гомогенизация жидкой CO₂ водно-углекислотных ФВ происходит в жидкую фазу при температурах 25.6–30.8 °С и в газовую фазу при 14.4 °С. Температура плавления CO₂ в них варьирует от –56.5 до –57.6 °С, что близко к температуре плавления чистой углекислоты (–56.6 °С). Газгидрат плавился при температурах от 5.5 до 10 °С. Вторичные двухфазные ФВ гомогенизируются в жидкость при температурах 160–180 °С и содержат водно-солевой раствор с концентрацией солей 5.3–6.3 мас.% экв. NaCl. В растворе этих включений преобладают хлориды Na и Mg с примесью K ($T_{эвт} = -29.5...-33.0$ °С). Газовая составляющая ФВ представлена преимущественно CO₂ и CH₄, иногда углекислотой (40.9–95.3 мол.%), азотом (4.3–54.7 мол.%) и метаном (0.4–11.5 мол.%) (рис. 6). Также встречаются включения с содержаниями N₂ от 80.6 до 84.9 мол.% и CH₄ от 15.1 до 19.4 мол.%. Выявлены единичные ФВ с CO₂ (89.9 мол.%) и CH₄ (10.1 мол.%).

Гомогенизация первичных включений в кварце из кварцевой с самородным золотом гальки россыпи происходит в диапазоне температур от 250 до 345 °С в жидкую фазу с максимальным количеством определений в интервале 300–350 °С (рис. 4). Температура плавления CO₂ равна –56.8 °С, что указывает на отсутствие примесей других газов. Соленость варьирует в небольшом интервале (от 2.6 до 6.9 мас.% экв. NaCl). Температура эвтектики говорит о том, что в минералообразующем растворе преобладает NaCl с примесью хлоридов K (рис. 5). В газовой фазе ФВ преобладает углекислота, содержание которой составляет от 91 до 92.5 мол.%, также встречается примесь N₂ (7–8.5 мол.%) и CH₄ (0.5 мол.%) (рис. 6).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ первичных включений в кварце из жил в брекчиях (р. Карат) показывает, что водно-солевая система характеризуется присутствием хлоридов Na и K с низкой соленостью (4.3–7.9 мас.% NaCl экв.). Температуры гомогенизации ФВ свидетельствуют о том, что образование кварцевых прожилков происходило в широком интервале температур (230–425 °С). Основными компонентами газовой фазы включений являются азот и углекислота, в незначительном количестве присутствует метан. Обращает внимание повышенное содержание N_2 в газовой составляющей ФВ, которое может быть обусловлено химической реакцией между флюидом и аммоний-содержащими силикатами вмещающих пород, в которых азот в форме NH_4^+ изоморфно замещает калий на регрессивной стадии метаморфизма (Bottrell, Miller, 1990; Сокекина и др., 2023). С другой стороны, источником азота могут быть органические соединения, но из-за отсутствия исследований это рассуждение носит предварительный характер. В то же время прослеживается увеличение доли CO_2 во флюиде. Предположительно, взаимодействие этих компонентов между собой создавало условия для транспортировки и осаждения золота.

Кварц из жил в риолитах (р. Радость) кристаллизовался в условиях средних и высоких температур (224–384 °С) из слабо-, умеренно-концентрированных (0.5–11.7 мас.% NaCl экв.) растворов с участием хлоридов K, Na и Mg. Высокие температуры и низкие концентрации солей характерны для «сухого пара» на фоне дефицита H_2O , когда рудная система была перегрета, что, возможно, обусловлено процессами метаморфизма руд (Савва и др., 2019). Особо отмечаются различные соотношения жидкой и газовой фаз во ФВ, наличие трехфазных включений с жидкой CO_2 , гомогенизация включений как в жидкость, так и в газ, что возможно свидетельствует о неоднородной рудообразующей системе как и по составу, так и по фазовому состоянию. Вероятно, происходило вскипание растворов с отделением CO_2 и других компонентов вследствие проявления тектонических движений (Сокекина и др., 2014). По данным КР-спектроскопии газовая фаза включений характеризуется преобладанием CO_2 , возрастанием роли N_2 , реже присутствием CH_4 и незначительной примесью H_2S . Как известно, значительное количество N_2 в газовой фазе ФВ часто встречается в минералах протерозойских месторождений (Прокофьев и др., 2017), а возрастающая роль CH_4 во флюидах может свидетельствовать о разложении органического вещества во вмещающих породах (Shararenko et al., 2021). Также во включениях прослеживается явление кипения, где происходит переход состава газовой фазы в однофазных включениях преимущественно в N_2 и CH_4 , что является причиной кристаллизации рудных элементов, в том числе и золота (Bowers, 1991; Гибшер и др., 2017).

По характеру водно-солевого состава ФВ кварц из жил в метапесчаниках (р. Сололи) близок к рассмотренному ранее кварцу из прожилков в риолитах (р. Радость), для которых характерно преобладание в составе включений солей K, Na и Mg с низкой и умеренной соленостью (0.5–12.3 мас.% NaCl экв.). Полученные температуры гомогенизации для ФВ в кварце попадают в диапазон 208–380 °С. По данным КР-спектроскопии газовая составляющая флюидов представлена смесью CO_2 – N_2 – CH_4 . Следует заметить, что преобладающее содержание CO_2 во включениях играет роль геохимического барьера и приводит к повышенному содержанию золота в кварцевых жилах (Томиленко, Гибшер, 2001). Участие CH_4 в транспорте золота связано с метаморфическими процессами.

Образование кварца из золотоносной гальки россыпи (р. Сололи) происходило в средне- и высокотемпературных условиях (250–345 °С) из окисленных хлоридных калий-натровых растворов низкой солености (до 7 мас.% NaCl экв.) с преобладанием углекислого газа и небольшой примесью азота и метана в газовой фазе. Сходные параметры (температура гомогенизации, состав растворов и газовых фаз) установлены

и для кварца из жил риолитов и метаморфизованных сланцев и песчаников. По данным большинства исследователей, преимущественное содержание углекислого газа в составе ФВ является свидетельством «углекислотной волны» в минералообразующем процессе, что считается надежным показателем золотоносности (Ройзенман, 2008; Сокина и др., 2018).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые проведенные исследования флюидных включений в кварце из жил в различных породах и кварцевой гальки с самородным золотом из россыпи Сололийского поднятия показали следующее.

Образование кварцевых брекчий, обнаруженных в зоне тектонического дробления пермских пород, происходило в широком интервале температур (от 230 до 425 °С). В газовой фазе преобладали углекислота и азот с единичной примесью метана. Вероятно, повышенное содержание азота связано с химическими реакциями между флюидом и аммоний-содержащими силикатами вмещающих пород, в которых азот в форме NH_4^+ изоморфно замещает калий. Вместе с тем не исключается участие при формировании изученных брекчий мантийного азота, который поступал по глубинному Анабара-Экитскому разлому.

Ближние температуры гомогенизации и сходный характер водно-солевого состава для ФВ кварцевых жил, инфильтрующих метапороды экитской серии и метариолиты, дают основание предположить одновременность их образования и отнести к общему этапу рудообразования. В пользу этого утверждения указывает также одинаковый минеральный состав золотосульфидного оруденения этих жил.

ФВ кварца из гальки аллювиальных отложений р. Сололи по основным характеристикам близки к ФВ жильного кварца метапород и метариолитов. Сходство параметров рудообразующих гидротермальных флюидов может свидетельствовать о едином источнике. Благоприятным фактором для осаждения золота являлись окислительные условия минералообразования, на что указывает преобладающее содержание CO_2 во включениях, что сыграло роль геохимического барьера и привело к повышенному содержанию золота в кварцевых жилах.

Сопоставление полученных данных условий образования кварца рудных жил и гальки россыпи позволяет сделать вывод о том, что коренными источниками россыпи служили изученные кварцевые жилы с золотосульфидной минерализацией.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-27-20033, <https://rscf.ru/project/22-27-20033>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Борисенко А.С.* Изучение солевого состава газово-жидких включений в минералах методом криометрии // Геология и геофизика. **1977**. № 8. С. 16–27.
- Бхаттачарья С., Паниграхи М.К.* Гетерогенность флюидных характеристик в районе Рамагири-Пенакачерла восточной части кратона Дарвар: связь с золоторудной минерализацией // Геология и геофизика. **2011**. Т. 52. № 11. С. 1821–1834.
- Виноградов В.А., Красильщиков А.А., Горина И.Г.* Об источниках золота на Оленекском поднятии // Материалы по геологии и полезным ископаемым Якутской АССР. Якутск. **1967**. № 15. С. 114–119.
- Герасимов Б.Б., Никифорова З.С.* Эпохи формирования россыпной золотоносности бассейна р. Экит (Юго-восток Оленекского поднятия) // Отечественная геология. **2004**. № 6. С. 3–6.
- Герасимов Б.Б.* Типоморфные признаки россыпного золота бассейна р. Сололи и его потенциальные рудные источники // Вестник СПбГУ. Науки о Земле. **2023**. Т. 68. № 2. С. 218–234.
- Гибшер Н.А., Томиленко А.А., Сазонов А.М., Рябуха М.А., Тимкина А.Л.* Золоторудное месторождение Герфед: характеристика флюидов и РТ-условия образования кварцевых жил (Енисейский край, Россия) // Геология и геофизика. **2011**. Т. 52. № 1. С. 1851–1867.

Гибшер Н.А., Рябуха М.А., Томиленко А.А., Сазонов А.М., Хоменко М.О., Бульбак Т.А., Некрасова Н.А. Характеристика металлоносных флюидов и возраст формирования золоторудного месторождения Панимба (Енисейский кряж, Россия) // Геология и геофизика. **2017**. Т. 58. № 11. С. 1721–1741.

Мельников Ф.П., Прокофьев В.Ю., Шатагин Н.Н. Термобарогеохимия. М.: Академический Проект, **2008**. 222 с.

Никифорова З.С., Герасимов Б.Б., Глушкова Е.Г., Каженкина А.Г. Индикаторные признаки россыпного золота как показатель прогнозирования формационных типов золоторудных месторождений (восток Сибирской платформы) // Геология и геофизика. **2018**. Т. 59. № 10. С. 1643–1657.

Прокофьев В.Ю., Афанасьева З.Б., Иванова Г.Ф., Буарон М.К., Мариньяк Х. Исследование флюидных включений в минералах Олимпиадинского Au-(Sb-W)-месторождения (Енисейский кряж) // Геохимия. **1994**. № 7. С. 1012.

Прокофьев В.Ю., Наумов В.Б., Миронова О.Ф. Физико-химические параметры и геохимические особенности флюидов докембрийских золоторудных месторождений // Геохимия. **2017**. № 12. С. 1069–1087.

Реддер Э. Флюидные включения в минералах. М.: Мир, **1987**.

Ройзенман Ф.М. Теория богатого рудообразования под воздействием «углекислотной волны». М.: Издательство МЮИ, **2008**. 84 с.

Савва Н.Е., Волков А.В., Сидоров А.А., Колова Е.Е., Мурашов К.Ю. Эпитермальное Ag-Au месторождение Приморское (Северо-Восток России): геологическое строение, минералогическо-геохимические особенности и условия рудообразования // Геология рудных месторождений. **2019**. Т. 61. № 1. С. 52–74.

Сметанникова Л.И., Гриненко В.С., Маланин Ю.А., Прокопьев А.В. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1000000 (третье поколение). Серия Анабаро-Вилуйская. Лист R-51 – Джарджан. Объяснительная записка. СПб.: ВСЕГЕИ, **2013**. 147 с.

Сокерина Н.В., Кузнецов С.К., Исаенко С.И., Ковалевич Р.С. Флюидные включения в кварце золоторудных жил проявления Секущий (Чукотка) // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. **2014**. № 2 (230). С. 3–6.

Сокерина Н.В., Майорова Т.П., Шанина С.Н., Исаенко С.И. Флюидный режим образования кварцевых жил Яроташорской золотороссыпной площади (Приполярный Урал) // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. **2018**. № 8. С. 20–25.

Сокерина Н.В., Сокерин М.Ю., Глухов Ю.В., Исаенко С.И., Шайбеков Р.И., Зорина С.О. Условия образования кварцевожильной минерализации Кыввожского золотороссыпного поля на Среднем Тимане (по данным изучения флюидных включений) // Вестник геонаук. **2023**. № 3. С. 3–10.

Томиленко А.А., Гибшер Н.А. Особенности состава флюида в рудных и безрудных зонах Советского кварц-золоторудного месторождения (по данным изучения флюидных включений) // Геохимия. **2001**. № 2. С. 167–177.

Шпунт Б.Р. Типоморфные особенности и генезис россыпного золота на севере Сибирской платформы // Геология и геофизика. **1974**. № 9. С. 77–88.

Яблокова С.В., Израилев Л.М. Минералогия золота в разновозрастных толщах осадочного чехла Оленекского поднятия // Труды ЦНИГРИ. М.: ВЦИО, **1988**. С. 58–65.

Fluid Inclusions in Quartz of the Gold-Ore Occurrences and Gold-Quartz Intergrowths from Placers in the Sololi Uplift of the Olenyok Arch (Yakutia)

V. N. Kardashevskaya^{a, *}, B. B. Gerasimov^{a, **}, A. A. Tomilenko^b, V. N. Bocharov^c

^aDiamond and Precious Metal Geology Institute, Siberian Branch RAS, Yakutsk, Russia

^bSobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch RAS, Novosibirsk, Russia

^cSaint-Petersburg State University, Research Center for Geo-Environmental Research and Modelling, Saint-Petersburg, Russia

*e-mail: kardashevskaya92@mail.ru

**e-mail: bgerasimov@yandex.ru

Fluid inclusions have been studied in vein quartz with gold sulfide mineralization from metamorphosed sandstones of the Eekite series and metarhyolites of the Early Proterozoic, in quartz breccia from the zone of overlapping gold mineralization on the Early and Middle

Permian sandstones, as well as in the gold quartz intergrowths from the Sololi River placer. It has been revealed that formation of quartz breccias occurred within a wide temperature interval from 230 to 425 °C, with predominance of carbon dioxide and nitrogen in the vapor phase. It is suggested that the increased nitrogen content may be associated with a chemical reaction between the fluid and ammonium-containing silicates of host rocks, in which nitrogen in the form of NH_4^+ isomorphically replaces potassium at the regressive stage of metamorphism. At the same time, it is possible that mantle nitrogen, which was transported along the Anabar-Eekite deep fault, participated in formation of the studied breccias. The close homogenization temperatures and similar nature of the water-salt composition for the fluid inclusions of quartz veins that inject the Eekite series meta-rocks and meta-rhyolites indicate the synchronism of their formation and attribute them to the common stage of ore formation. Quartz veins with gold sulfide mineralization were the primary sources of pebbles with gold-quartz intergrowths from the Sololi River, this is evidenced by similarity of principal characteristics of fluid inclusions. Oxidizing conditions of the mineralization serve as favorable factor for the Au deposition, it is indicated by the predominant CO_2 content in fluid inclusions, keeping role of a geochemical barrier and leading to an elevated gold content in quartz veins.

Keywords: Siberian platform, Olenyok arch, Sololi uplift, fluid inclusions, Raman spectroscopy, quartz breccia, vein quartz, gold-quartz aggregate, ore occurrence

REFERENCES

- Bhattacharya S., Panigrahi M.K.* Heterogeneity in fluid characteristics in the Ramagiri-Penakacherla sector of the eastern Dharwar craton: implications to gold Metallogeny. *Russian Geol. Geophys.* **2011**. Vol. 52. N 11. P. 1821–1834 (in Russian).
- Bodnar R.J., Vityk M.O.* Interpretation of microthermometric data for H_2O - NaCl fluid inclusions. Fluid inclusions in minerals: methods and applications, Pontignano: Siena, **1994**. P. 117–130.
- Borisenko A.S.* Study of the salt composition of solutions of gas-liquid inclusions in minerals by cryometric method. *Russian Geol. Geophys.* **1977**. N 8. P. 16–27 (in Russian).
- Bottrill S.H., Miller M.F.* The geochemical behavior of nitrogen compounds during the formation of black shale hosted quartz-vein gold deposits, North Wales. *Appl. Geochem.* **1990**. Vol. 5. N 3. P. 289–296.
- Bowers T.S.* The deposition of gold and other metals: pressure-induced fluid immiscibility and associated stable isotope signatures. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1991**. Vol. 55. P. 2417–2434.
- Burke E.A.* Raman microspectrometry of fluid inclusions. *Lithos.* **2001**. Vol. 55. P. 139–158.
- Dubessy J., Poty B., Ramboz C.* Advances in C-O-H-N-S fluid geochemistry based on micro-Raman spectrometric analysis of fluid inclusions. *European J. Miner.* **1989**. N 1. P. 517–534.
- Gerasimov B.B., Nikiforova Z.S.* Epochs of formation of placer gold deposits in the river basin Eekite (Southeast of the Olenok uplift). *Domestic Geology.* **2004**. N 6. P. 3–6 (in Russian).
- Gerasimov B.B.* Typomorphic features of placer gold of the Sololi river basin (northeast of the Siberian platform). *Vestnik of Saint Petersburg University. Earth Sci.* **2023**. Vol. 68. N 2. P. 218–234 (in Russian).
- Gibsher N.A., Tomilenko A.A., Ryabukha M.A., Timkina A.L., Sazonov A.M.* The Gerfed gold deposit: fluids and PT-conditions for quartz vein formation (Yenisei ridge, Russia). *Russian Geol. Geophys.* **2011**. Vol. 52. N 11. P. 1851–1867 (in Russian).
- Gibsher N.A., Ryabukha M.A., Tomilenko A.A., Khomenko M.O., Bul'bak T.A., Sazonov A.M., Nekrasova N.A.* Metal-bearing fluids and the age of the Panimba gold deposit (Yenisei ridge, Russia). *Russian Geol. Geophys.* **2017**. Vol. 58. N 11. P. 1721–1741 (in Russian).
- Melnikov F.P., Prokofev V.Yu., Shatagin N.N.* Thermobarogeochemistry. Moscow: Academic Project, **2008**. 222 p. (in Russian).
- Nikiforova Z.S., Gerasimov B.B., Glushkova E.G., Kazhenkina A.G.* Indicative features of placer gold for the prediction of the formation types of gold deposits (east of the Siberian platform). *Russian Geol. Geophys.* **2018**. Vol. 59. N 10. P. 1643–1657 (in Russian).
- Prokofev V.Yu., Afanaseva Z.B., Ivanova G.F., Buaron M.K., Maryniak H.* Study of fluid inclusions in minerals of the Olympiada Au-(Sb-W)-deposit (Yenisei ridge). *Geochem. Int.* **1994**. N 7. P. 1012 (in Russian).
- Prokofev V.Yu., Naumov V.B., Mironova O.F.* Physicochemical parameters and geochemical features of fluids of Precambrian gold deposits. *Geochem. Int.* **2017**. N 12. P. 1069–1087 (in Russian).
- Roedder E.* Fluid inclusions in minerals. *Rev Miner.* **1984**. Vol. 12. Mineralogical Society of America, 644 p.

Roizenman F.M. The theory of rich ore formation under the influence of a «carbon dioxide wave». Moscow: Publishing house MUI, **2008**. 84 p. (*in Russian*).

Savva N.E., Kolova E.E., Volkov A.V., Sidorov A.A., Murashov K.Y. Primorskoe epithermal Ag-Au deposit (Northeastern Russia): geological setting, mineralogy, geochemistry, and ore formation conditions. *Geol. Ore Deposits*. **2019**. Vol. 61. N 1. C. 52–74 (*in Russian*).

Shaparenko E., Gibsher N., Tomilenko A., Sazonov A., Bulbak T., Ryabukha M., Khomenko M., Silyanov S., Nekrasova N., Petrova M. Ore-bearing fluids of the Blagodatnoye gold deposit (Yenisei ridge, Russia): results of fluid inclusion and isotopic analyses. *Minerals*. **2021**. Vol. 11. N 10. P. 1090.

Smetannikova L.I., Grinenko V.S., Malanin Yu. A., Prokopiev A.V. State geological map of the Russian Federation. Scale 1:1000000 (third generation). Anabaro-Vilyuiskaya series. Sheet R-51 (Djardjan). Explanatory letter. Saint Petersburg: VSEGEI, **2013**. 147 p. (*in Russian*).

Sokerina N.V., Kuznetsov S.K., Isaenko S.I., Kovalevich R.S. Fluid inclusions in quartz of gold ore veins of deposit Sekuschiy (Chukotka). *Vestnik Inst. Geol. Komi Sci. Centre Ural Branch RAS*. **2014**. N 2 (230). P. 3–6 (*in Russian*).

Sokerina N.V., Mayorova T.P., Shanina S.N., Isaenko S.I. Fluid mode of quartz vein formation of Yarotashor gold placer (Subpolar Urals). *Vestnik Inst. Geol. Komi Sci. Centre Ural Branch RAS*. **2018**. N 8. P. 20–25 (*in Russian*).

Sokerina N.V., Sokerin M.Yu., Glukhov Yu.V., Isaenko S.I., Shaibekov R.I., Zorina S.O. Formation conditions of quartz-vein mineralization of the Kyvvozh gold placer in the Middle Timan (according to results of study of fluid inclusions). *Vestnik Geosci*. **2023**. N 3. P. 3–10 (*in Russian*).

Tomilenko A.A., Gibsher N.A. Peculiarities of fluid composition in the mineralized and barren zones of the Sovetskoe quartz-gold deposit (on fluid inclusion study). *Geochem. Int*. **2001**. Vol. 39. N 2. P. 167–177 (*in Russian*).

Shpunt B.R. Typomorphic features and genesis of placer gold in the north of the Siberian platform. *Russian Geol. Geophys*. **1974**. N 9. P. 77–88 (*in Russian*).

Yablokova S.V., Izrailev L.M. Mineralogy of gold in different-aged strata of the sedimentary cover of the Olenyok uplift. Proc. TsNIGRI. Moscow, **1988**. P. 58–65 (*in Russian*).

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

**LEDNEVITE, $\text{Cu}[\text{PO}_3(\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, A NEW MINERAL FROM
MURZINSKOE Au DEPOSIT, ALTAI KRAI, RUSSIA**

© 2024 A. V. Kasatkin^{1,*}, N. V. Zubkova², V. V. Gurzhiy³, R. Škoda⁴, F. Nestola⁵,
A. A. Agakhanov¹, N. V. Chukanov⁶, D. I. Belakovskiy¹, and D. Všíanský⁴

¹Fersman Mineralogical Museum RAS,

Leninsky Prospekt 18-2, Moscow, 119071 Russia

²Faculty of Geology, Moscow State University, Vorobievsky Gory, Moscow, 119991 Russia

³Department of Crystallography, Institute of Earth Sciences, Saint Petersburg State University,
Universitetskaya Emb. 7/9, Saint-Petersburg, 199034 Russia

⁴Department of Geological Sciences, Faculty of Science, Masaryk University,
Kotlářská 2, Brno, 611 37 Czech Republic

⁵Department of Geosciences, University of Padova, Via Gradenigo 6, Padova, I-35131 Italy

⁶Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS,
Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russia

*e-mail: anatoly.kasatkin@gmail.com

Received 12.01.2024;

Revised 12.01.2024;

Accepted 14.02.2024

Lednevite, ideally $\text{Cu}[\text{PO}_3(\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, is a new mineral discovered at the 255 m level of the Murzinskoe Au deposit, Krasnoshchyokovskiy District, Altai Krai, Western Siberia, Russia. It forms spherulites up to 0.1 mm in diameter, composed of very thin fibers and grouped in aggregates up to 1.5 mm across. Lednevite overgrows philipsburgite crystals on a matrix of epidote-andradite skarn and quartz and associates with malachite, chrysocolla, kaolinite, goethite and P-bearing cornubite. The new mineral is transparent, has sky blue color, very pale blue streak and vitreous lustre. Cleavage is not observed. The Mohs' hardness is ~3. $D_{\text{meas}} = 3.18(2) \text{ g cm}^{-3}$, $D_{\text{calc}} = 3.196 \text{ g cm}^{-3}$. The chemical composition of lednevite is (electron microprobe, wt.%; H_2O by stoichiometry): CuO 40.20, ZnO 3.92, P_2O_5 36.29, As_2O_5 4.80, H_2O 14.98, total 100.15. The empirical formula calculated on the basis of 3 H and 5 O *apfu* is $(\text{Cu}_{0.91}\text{Zn}_{0.09})_{\Sigma 1.00}[(\text{P}_{0.92}\text{As}_{0.08})_{\Sigma 1.00}\text{O}_3(\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$. The crystal structure was refined by the Rietveld method to $R_p = 0.0042$, $R_{\text{wp}} = 0.0061$, $R_{\text{obs}} = 0.0354$. Lednevite is monoclinic, space group $P2_1/a$, with $a = 8.6459(6)$, $b = 6.3951(4)$, $c = 6.8210(5)$ Å, $\beta = 93.866(2)^\circ$, $V = 376.28(4)$ Å³ and $Z = 4$. The strongest lines of the powder X-ray diffraction pattern [d , Å (I , %) (hkl)] are: 5.135 (100) (110), 4.648 (33) (011), 3.241 (28) (21-1), 3.095 (49) (211), 2.891 (27) (11-2), 2.775 (53) (112), 2.568 (29) (220). The new mineral is isotypic to the synthetic $\text{CuHPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Some optical and spectroscopic data, which could not be obtained on natural sample, were obtained from the synthesized material. The crystal structure of the synthetic analogue of lednevite was solved from single-crystal X-ray diffraction data and refined to $R_1 = 0.0173$ for 1159 independent reflections with $I > 2\sigma(I)$. All positions of H atoms were determined. Lednevite is named for Vladimir Sergeevich Lednev, amateur mineralogist from Barnaul (Altai Krai) who collected the sample with the new mineral.

Keywords: lednevite, new mineral, synthetic analogue, chemistry, crystal structure, Murzinskoe Au deposit, Altai Krai

DOI: 10.31857/S0869605524020049, **EDN:** RMZPHU

INTRODUCTION

Over the last eight years, our team has systematically investigated the mineralogy of the actively exploited Murzinskoe gold deposit located in the Krasnoshchyokovskiy District of the Altai Krai in Western Siberia (51°35'44" N, 82°36'34" E). During this period, more than 180 mineral species were identified by instrumental methods including >80 minerals of secondary origin (various sulfides, oxides, carbonates, nitrates, sulfates, chromates, arsenates, phosphates, vanadates and silicates). This article describes a new secondary mineral ledneveite (pronounced: led nə vait; Cyrillic: ледневит), a copper hydrophosphate monohydrate with the ideal formula $\text{Cu}[\text{PO}_3(\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Ledneveite is named for Vladimir Sergeevich Lednev (born April 5th, 1968), an amateur mineralogist from Barnaul (the capital of Altai Krai, Russia), teacher of mineralogy and geology in the center of local history and tourism "Altai" and co-founder of the local mineralogical museum "Mir Kamnya" ("World of Stones"). All the minerals from Murzinskoe deposit studied by our team, including the new mineral, described here were collected by him during numerous field trips to the locality in 2016–2023.

The new mineral, its name and symbol (Led) were approved by the Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification of the International Mineralogical Association (IMA No. 2023-094). The holotype specimen is deposited in the collections of the Fersman Mineralogical Museum of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, with the catalogue number 98432.

OCCURRENCE AND GENERAL APPEARANCE

Murzinskoe Au deposit in Altai Krai has a long history. It has been discovered in 1740 and was periodically mined for copper, gold and silver in 1740–1850, 1910–1914 and 1935–1950 (Gusev, 2014). In the middle of XXth century, the workings ceased due to unprofitability and the deposit was mothballed. In 1987, the geological exploration resumed. Since 1993, the deposit is mined for gold by the prospector company "Poisk" as an open pit.

Geologically, Murzinskoe deposit is confined to the Main Fault of the Akimovskaya zone, along which Lower Devonian sandstones, siltstones and limestones come into contact (Fig. 1). A rubbly-ocherous argillaceous weathering crust, which dates back to the Cretaceous-Paleogene time, runs along the fault. The formation of the deposit took place in three main stages: 1) formation of skarns; 2) formation of hydrothermal quartz veins; 3) formation of the oxidation zone. Average gold grade is 3.6–3.8 g/t in skarns, 3.9–4.9 g/t in quartz veins and 2–3 g/t in the oxidation zone. The main rocks of the deposit are garnet-diopside and garnet-epidote skarns, as well as epidotes forming lenticular bodies. Skarns and epidotes are intersected by quartz veins with ore mineralization represented mainly by chalcopyrite, chalcocite, covellite, less often sphalerite, pyrite, galena and gold. The oxidation zone is well developed; its depth reaches 130 m. The main minerals here are chrysocolla, malachite, azurite and goethite (Babich et al., 2006; Murzin et al., 2015; Gusev and Tabakaeva, 2017; Gusev and Gusev, 2018).

The sample containing ledneveite was collected by Vladimir S. Lednev in March 2023 at the 255 m level of the deposit (Fig. 2). The new mineral is extremely rare. Despite big collecting efforts made in order to find additional samples with ledneveite, the original specimen remains the only one known to date.

Ledneveite forms spherulites up to 0.1 mm in diameter, composed of very thin fibers and grouped in aggregates up to 1.5 mm across. They overgrow philipsburgite crystals on a matrix of epidote-andradite skarn and quartz (Figs. 3 and 4). Some grains of ledneveite are intimately intergrown with minor amounts of spertiniite and kaolinite. Other associated minerals in the holotype sample are malachite, chrysocolla, goethite and P-bearing cornubite.

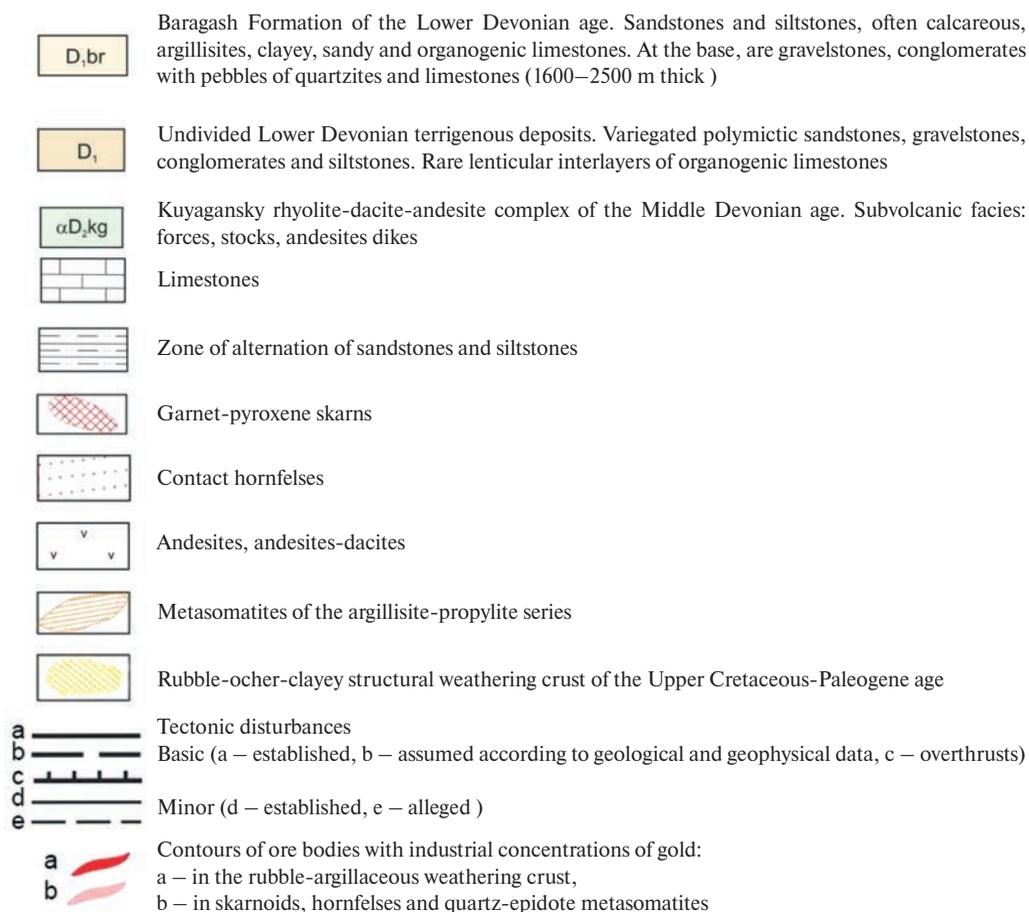
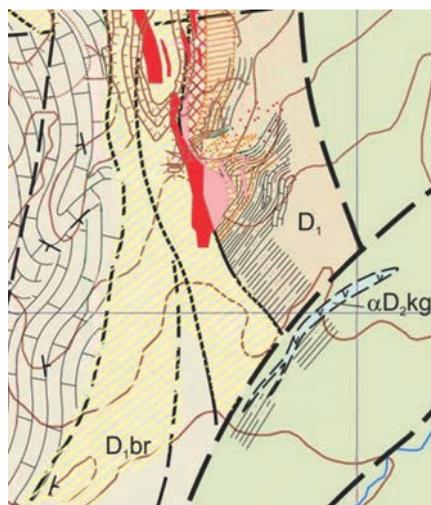


Fig. 1. Geological map of the Murzinskoe deposit (after Murzin et al. (2015) with changes). FOV: 1.4×1.7 km.

Рис. 1. Геологическая схема Мурзинского месторождения (по данным статьи: Мурзин и др. (2015), с изменениями). Поле зрения: 1.4×1.7 км.



Fig. 2. Open pit of the Murzinskoe Au deposit, 255 m level. May 2023. Photo by Vladimir S. Lednev.

Рис. 2. Карьер Мурзинского золоторудного месторождения, горизонт 255 м. Май 2023 г. Фото: В.С. Леднев.

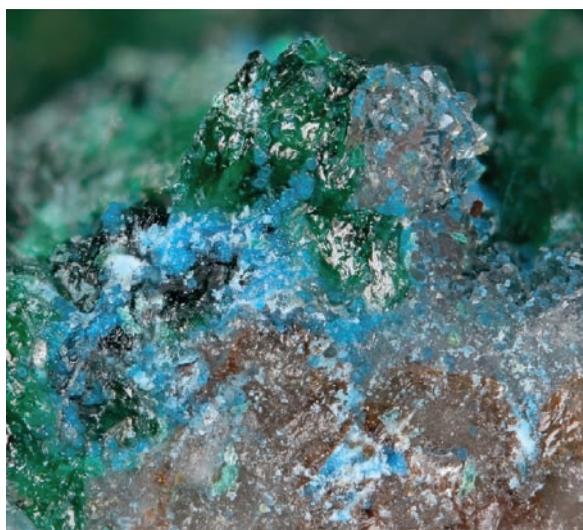


Fig. 3. Lednevite (sky-blue) on philipsburgite (green) with quartz. FOV: 3.3×3.7 mm. Photo by Maria D. Milshina.

Рис. 3. Ледневит (небесно-голубой) на филипсбергите (зеленый) с кварцем. Поле зрения: 3.3×3.7 мм. Фото: М.Д. Мильшина.

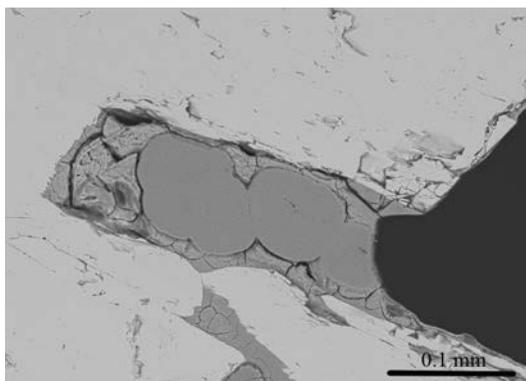


Fig. 4. Ledneville spherical aggregates (grey) on philipsburgite (light grey). Polished section. SEM (BSE) image.

Рис. 4. Сферолиты ледневита (серые) в филиппсбургите (светло-серый). Аншлиф. Фото в отраженных электронах.

Ledneville belongs to so-called “philipsburgite association”. The association got its name due to the find of first-class specimens of philipsburgite as spherules and rosettes up to 1.5 cm in diameter composed of bright-green elongate crystals. Other minerals of the above association (but not in direct contact with ledneville) include both primary (baryte, bornite, chalcocopyrite, cuprite, fluorapatite, hematite, kutnohorite, titanite) and supergene minerals (members of mixite group [agardite-(Ce), agardite-(Y), zálesite], conichalcite, cornwallite, Cu-rich coronadite, covellite, djurleite, duftite, goldhillite, langite, mottramite, nontronite, posnjakite, pseudomalachite). All of them were collected at the 255 m level of the deposit. Ledneville is probably one of the latest minerals of the association.

SYNTHETIC ANALOGUE OF LEDNEVILLE

Since ledneville occurs in spherical aggregates composed of tiny fibres, which complicated exact determination of some properties, its synthetic analogue was laboratory grown in order to complete the missing data. The synthesis was inspired by the paper of Boudjada (1980). A fragment (2 g) of pure natural malachite was placed into the beaker and poured by 30 ml of 10 M orthophosphoric acid. Malachite slowly dissolved by releasing of CO_2 and the colour of the solution changed to sky blue. The beaker with the solution was kept at 40 °C for several days to increase the concentration of the solution by evaporating of water. Crystallization of synthetic analogue of ledneville began when volume of the initial solution was reduced to *circa* 1/10. Synthetic material, in a form of bright sky-blue spherical aggregates composed of acicular crystals, was removed from the solution and washed in deionised water. The compliance of synthesized material with ledneville was confirmed by chemical analysis (Table 1) and powder X-ray diffraction (PXRD, see Table 2). As a result, some optical properties and spectroscopic data missing for the natural ledneville were obtained on this material. Also, despite the fact that the structural model of synthetic $\text{CuHPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ was already given by Boudjada (1980), we were able to collect a much better quality single-crystal X-ray diffraction data on our synthesized material and, in particular, to determine all positions of H sites.

PHYSICAL PROPERTIES AND OPTICAL DATA

Ledneville is transparent, has a sky-blue color, very pale blue streak and vitreous lustre. It is brittle with splintery fracture. Cleavage and parting are not observed. Ledneville does not fluoresce under ultraviolet light. Mohs' hardness based on scratch tests is ~3. The density

Table 1. Chemical composition of lednevite and its synthetic analogue**Таблица 1.** Химический состав ледневита и его синтетического аналога

Constituent	Lednevite			Synthetic analogue			Reference Material
	Wt %	Range	Stand. Dev.	Wt %	Range	Stand. Dev.	
CuO	40.20	39.88–40.49	0.25	45.22	44.68–45.71	0.10	lammerite
ZnO	3.92	3.59–4.37	0.28	-			gahnite
P ₂ O ₅	36.29	35.96–36.65	0.26	40.35	39.64–40.82	0.12	fluorapatite
As ₂ O ₅	4.80	4.55–5.15	0.19	-			lammerite
H ₂ O*	14.94			15.36			
Total	100.15			100.93			

*By stoichiometry ($H = 3 \text{ apfu}$)

measured by flotation in Clerici solution is $3.18(2) \text{ g cm}^{-3}$ while the density value calculated using the empirical formula and the unit-cell parameters refined from PXRD data is equal to 3.196 g cm^{-3} .

Due to the spherical character of the mineral, optical properties of lednevite were only partly determined. The mineral is biaxial, with $\alpha' = 1.638(4)$ and $\gamma' = 1.652(4)$ (589 nm). The pleochroism is barely noticeable, from colorless (Z') to very pale bluish (X'). The observation in transmitted plane polarized light shows that lednevite spherules are composed of very thin fibrous individuals up to $25 \times 1 \mu\text{m}$. The character of extinction in spherules shows that the individual fibers in it are twisted (relative to elongation). No individual grains suitable for conoscopic observations and the determination of β were found. Thus, no conclusions could be made regarding the optical sign and $2V$ angle on natural material.

The missing optical properties of lednevite were obtained on its synthetic analogue. They are as follows: biaxial (+), $\alpha = 1.6422(5)$, $\beta = 1.6451(4)$, $\gamma = 1.6766(4)$ (589 nm). $2V$ measured is equal to $36(2)^\circ$. $2V$ calculated from refractive indices by equation of Wright (1951) is 34° . Dispersion is strong, $r > v$. Orientation: $X\lambda c \sim -5^\circ$, $Y\lambda a \sim +10^\circ$, $Z = b$. The synthetic analogue of lednevite is pale blue in transmitted plane polarized light, non-pleochroic. Tiny acicular crystals show an inclined extinction ($\sim 10^\circ$).

SPECTROSCOPIC STUDIES

Infrared spectroscopy

Due to scarcity of available natural material, the infrared spectrum (IR) was obtained from synthetic analogue of lednevite. The sample of the latter was powdered, mixed with anhydrous KBr, pelletized, and analyzed using an ALPHA FTIR spectrometer (Bruker Optics) at a resolution of 4 cm^{-1} . A total of 16 scans were collected. The IR spectrum of an analogous pellet of pure KBr was used as a reference.

The IR spectrum of synthetic analogue of lednevite (Fig. 5) is typical for hydrous acid phosphates (Chukanov, 2014; Chukanov and Chervonnyi, 2016; Chukanov and Vigasina, 2020). It contains bands of O–H stretching vibrations of H₂O molecules and POH groups (in the ranges $3200\text{--}3400$ and $2200\text{--}2900 \text{ cm}^{-1}$, respectively), H–O–H and P–O–H bending modes (at 1637 and $907+927 \text{ cm}^{-1}$, respectively), P–O stretching vibrations (in the range $990\text{--}1300 \text{ cm}^{-1}$) and O–P–O bending vibrations (in the range $520\text{--}630 \text{ cm}^{-1}$). In particular, the bands in the range $2200\text{--}2440 \text{ cm}^{-1}$ may be due to translational vibrations of proton H⁺ belonging to the virtual predissociation state of the acid phosphate group, O₃P–O⁺⋯H (Chukanov, 2014).

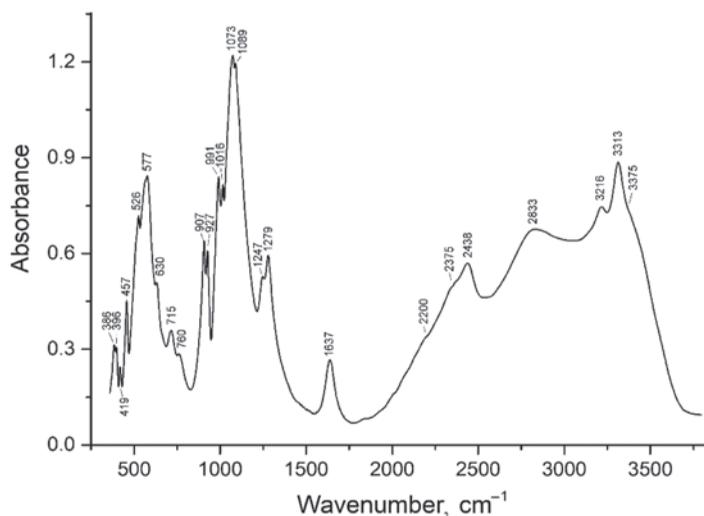


Fig. 5. The infrared spectrum of the synthetic analogue of lednevite.

Рис. 5. Инфракрасный спектр синтетического аналога ледневита.

According to the correlation $\nu_{\text{O-H}} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3592 - 304 \cdot 10^9 \cdot \exp[-d(D \cdots A)/0.1321]$ (Libowitzky, 1999), the bands at 3375, 3313, 3216, 2833 and 2438 cm^{-1} correspond to the $D \cdots A$ distances in hydrogen bonds of 2.78, 2.75, 2.71, 2.62 and 2.56 Å, respectively. These values are close to the $D \cdots A$ distances of 2.8018, 2.7019 and 2.5897 Å determined as a result of the crystal structure refinement (see below). The presence of three bands in the range 3200–3400 cm^{-1} (instead two bands expected from the structural data) is due to the Fermi resonance splitting (resonance with the first overtone of the H–O–H bending mode). The shoulders at 2375 and 2200 cm^{-1} may correspond to additional predissociation states of the acid phosphate group occurring in minor concentrations. Relatively broad bands at 715 and 760 cm^{-1} may be due to H₂O librations. Bands in the range 450–630 cm^{-1} correspond to bending (partly mixed with Cu–O stretching, involving short Cu–O bonds below 1.97 Å) modes of the PO₄ tetrahedron. Peaks below 420 cm^{-1} are related to soft lattice modes involving translations and librations of the HPO₄²⁻ anionic group as a whole.

Raman spectroscopy

The Raman spectra of lednevite (Fig. 6a) and its synthetic analogue (Figs. 6b,c) were obtained by means of a Horiba Labram HR Evolution spectrometer. This dispersive, edge-filter-based system is equipped with an Olympus BX 41 optical microscope, a diffraction grating with 600 grooves per millimetre, and a Peltier-cooled, Si-based charge-coupled device (CCD) detector. The Raman signal was excited by 532 nm laser. The nominal laser beam energy of 50 mW was attenuated to 10% using a neutral density filter to avoid the thermal damage of the analysed area. Raman signal was collected in the range of 50–4000 cm^{-1} with a 100× objective and the system being operated in the confocal mode, beam diameter was ~2.6 μm and the axial resolution ~5 μm. Time acquisition was 60 s per spectral window, 5 accumulations and 7 spectral windows were applied to cover the 50–4000 cm^{-1} range. Wavenumber calibration was done using the Rayleigh line and low-pressure Ne-lamp emissions. The wavenumber accuracy was ~0.5 cm^{-1} , and the spectral resolution was ~2 cm^{-1} . Band fitting was done after appropriate background correction, assuming combined Lorentzian-Gaussian band shapes using Voigt function (*PeakFit*; Jandel Scientific Software).

Table 2. PXRD data (d in Å) and unit cell parameters of lednevit and its synthetic analogue $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Таблица 2. Порошковые рентгенограммы (d в Å) и параметры элементарных ячеек ледневита и его синтетического аналога $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Lednevit				Synthetic $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$							hkl
				Our data				Boudjada, 1980 ICDD 01-083-1857			
d_{obs}	I_{obs}	d_{calc}^*	I_{calc}^{**}	d_{obs}	I_{obs}	d_{calc}^*	I_{calc}^{**}	d_{obs}	I_{obs}	d_{calc}^{***}	
5.135	100	5.137	100	5.104	100	5.106	100	5.09	100	5.10	1 1 0
4.648	33	4.660	25	4.642	9	4.640	21	4.62	3.7	4.64	0 1 1
4.321	2	4.313	5	4.306	8	4.301	4	4.29	1.8	4.29	2 0 0
4.179	6	4.182	6	4.170	2	4.171	6	4.16	1.2	4.17	1 1 -1
		4.023	1	3.998	1	4.001	2				1 1 1
3.555	11	3.576	1	3.559	1	3.560	<1	3.51	0.7	3.52	2 1 0
3.241	28	3.241	9	3.235	2	3.235	8	3.23	3.0	3.23	2 1 -1
3.095	49	3.095	17	3.079	8	3.079	16	3.08	0.7	3.08	2 1 1
3.002	20	3.004	4			2.997	4	2.995	0.6	2.995	0 1 2
		2.998	4	2.977	5	2.977	3	2.975	3.0	2.976	1 2 0
2.891	27	2.891	22	2.890	8	2.889	22	2.885	3.0	2.885	1 1 -2
						2.875	<1	2.875	1.2	2.875	0 2 1
2.775	53	2.786	23	2.775	13	2.775	26	2.773	4.6	2.773	1 1 2
		2.764	24			2.768	28	2.763	5.3	2.763	2 0 -2
		2.720	1			2.753	<1	2.752	1.4	2.752	1 2 -1
2.622	7	2.623	11	2.612	15	2.613	13	2.608	10.8	2.608	3 1 0
		2.588	4	2.576	1	2.577	4				2 0 2
2.568	29	2.569	27	2.554	31	2.553	32	2.552	71.0	2.551	2 2 0
2.537	6	2.537	6			2.537	6	2.533	1.6	2.533	2 1 -2
2.435	4	2.436	5	2.425	3	2.425	5	2.424	2.8	2.423	2 2 -1
2.399	5	2.399	4	2.388	2	2.388	5	2.384	1.4	2.385	2 1 2
		2.398	<1			2.387	<1			2.383	3 1 1
2.373	2	2.371	1	2.357	2	2.357	2	2.355	1.4	2.355	2 2 1
2.330	9	2.330	12	2.320	3	2.320	12	2.319	2.3	2.319	0 2 2
		2.157	2	2.149	2	2.150	2	2.146	0.9	2.146	4 0 0
2.141	9	2.142	5	2.140	2	2.142	6	2.138	1.2	2.138	3 1 -2
		2.138	2	2.127	1	2.127	2	2.125	2.1	1.125	3 2 0
2.091	3	2.091	6	2.086	1	2.086	6	2.084	1.4	2.084	2 2 -2
2.076	5	2.070	<1			2.062	<1	2.058	1.2	2.060	3 2 -1
		2.069	3	2.054	3	2.054	3			2.054	1 3 0
		2.045	<1			2.039	<1	2.037	1.2	2.037	1 1 3
		2.044	1	2.035	1	2.037	1	2.033	1.1	2.033	4 1 0

Таблица 2. Окончание

Lednevitte				Synthetic CuHPO ₄ ·H ₂ O							<i>hkl</i>
				Our data				Boudjada, 1980 ICDD 01-083-1857			
<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc} *	<i>I</i> _{calc} **	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc} *	<i>I</i> _{calc} **	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc***}	
2.017	12	2.018	7	2.000	3	2.008	7			2.005	3 1 2
		2.017	<1					2.005	1.6		4 0 1
		2.012	3			2.001	5			1.999	2 2 2
		2.011	1			2.000	<1	1.999	1.8	1.997	3 2 1
1.994	2	1.993	1			1.989	1			1.985	4 1 -1
1.955	3	1.954	3			1.948	3	1.985	0.7	1.945	2 0 3
		1.853	1	1.848	1	1.849	1	1.945	0.6	1.847	3 2 -2
		1.850	1			1.845	1			1.843	0 2 3
		1.826	2	1.814	1	1.813	1	1.846	0.7		2 3 1
1.782	8	1.788	1	1.780	4	1.780	2				4 2 0
		1.781	4			1.772	4				1 3 -2
1.756	4	1.756	5	1.745	1	1.745	5				1 3 2
1.710	13	1.712	7	1.702	8	1.702	9				3 3 0
1.668	3	1.666	4	1.660	3	1.660	4				5 1 0
1.638	4	1.635	5	1.635	3	1.635	5				1 1 -4
1.621	6	1.621	7	1.618	2	1.618	7				4 2 -2
1.598	2	1.594	<1	1.587	2	1.587	3				0 4 0
		1.572	2			1.560	2				1 4 0
1.547	10	1.548	7	1.540	3	1.539	7				4 2 2
1.505	6	1.506	4	1.496	1	1.496	5				3 3 2
1.446	4	1.445	4	1.445	1	1.444	4				2 2 -4
1.391	8	1.388	1	1.388	2	1.384	2				3 1 4
1.342	2	1.341	2	1.335	7	1.335	2				5 3 0
1.307	4	1.311	2	1.306	2	1.306	2				6 2 0
		1.304	2			1.299	2				1 3 4
Unit cell parameters, monoclinic lattice, Sp. Gr. <i>P</i> ₂ / <i>a</i>											
8.6459(6)				8.624(3)		8.6245(1)		8.63(6)			<i>a</i> , Å
6.3951(4)				6.345(2)		6.3455(1)		6.35(3)			<i>b</i> , Å
6.8210(5)				6.820(3)		6.8191(1)		6.82(5)			<i>c</i> , Å
93.866(2)				94.22(3)		94.186(1)		94.14(6)			<i>β</i> , °
376.28(4)				372.15(9)		372.19(1)		371.0			<i>V</i> , Å ³

* For the calculated patterns, reflections with intensities < 2 are given only for comparison with the observed or reported in (Boudjada, 1980).

** For the unit-cell parameters calculated from structural data.

*** *I*_{calc} are not reported.

Strongest reflections are given in boldtype.

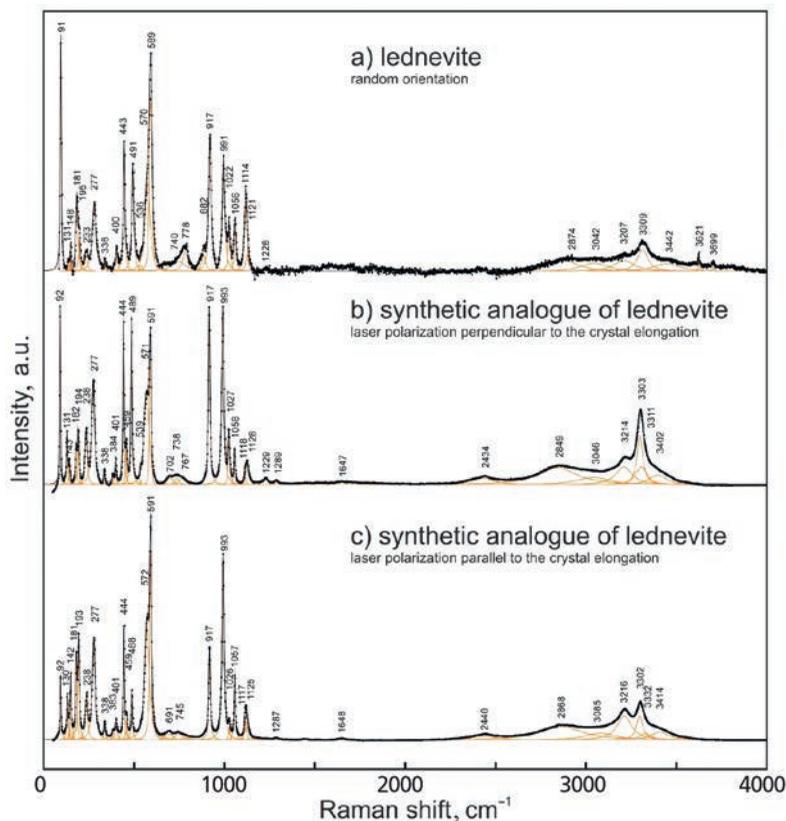


Fig. 6. The Raman spectra of **a)** lednevite, and **b), c)** its synthetic analogue excited by 532 nm laser in the 50–4000 cm^{-1} region. The measured spectrum is shown by dots. The curve matching to dots is a result of spectral fit as a sum of individual Voigt peaks shown below the curve. Spectra **b)** and **c)** were collected with the laser polarization perpendicular and parallel to the crystal elongation, respectively.

Рис. 6. КР-спектры **a)** ледневита и **b), c)** его синтетического аналога, полученные при возбуждающем лазерном излучении с длиной волны 532 нм в диапазоне 50–4000 см^{-1} . Измеренный спектр показан точками. Аппроксимирующая его кривая, полученная как суперпозиция индивидуальных фойгтовских пиков, показана под экспериментальной кривой. Спектры **(b)** и **(c)** получены при лазерном излучении, поляризованном перпендикулярно и параллельно удлинению кристалла соответственно.

Raman spectra of lednevite and its synthetic analogue are very similar, however, natural material shows significantly stronger luminescence. It is not seen in the Fig. 6, as it shows background-subtracted spectra, however it resulted in lower signal-to-noise ratio in the natural sample. Intensities of individual Raman bands can mutually differ among the 3 recorded spectra, such variation is caused by different crystal orientation with respect to the laser polarization (cf. Figs. 6b,c).

The assignment of Raman bands was performed on natural sample and is as follows. Raman scattering in the range 3000–3400 cm^{-1} and the band at 2874 cm^{-1} correspond to O–H stretching vibrations of H_2O molecules and acid POH groups, respectively. A weak band at 1647–1648 cm^{-1} in the Raman spectrum of the synthetic analogue of lednevite corresponds to bending vibrations of H_2O molecules. The weak peak at 2434–2440 cm^{-1} (more distinct in the Raman spectrum of the synthetic analogue of lednevite) may be due to translational

vibrations of proton H⁺ belonging to the virtual predissociation state of the acid phosphate group O₃PO···H, (Chukanov, 2014; Chukanov and Vigasina, 2020). Raman scattering in the ranges 880–1120 and 400–590 cm⁻¹ corresponds to stretching (partly mixed with P–O–H bending) and bending (partly mixed with Cu–O stretching, involving short Cu–O bonds below 1.97 Å) modes of the PO₄ tetrahedron, respectively. The relatively broad band at 778 cm⁻¹ may be due to librations of H₂O molecule forming strong hydrogen bonds. Peaks below 350 cm⁻¹ are related to soft lattice modes involving translations and librations of the HPO₄²⁻ anionic group as a whole. The bands were assigned using reference data on Raman spectra of acid phosphates and minerals with distorted Cu-centered polyhedra (Chukanov and Vigasina, 2020). Very narrow and weak bands at 3699 and 3621 cm⁻¹ in lednevite are due to admixed kaolinite (Wang et al., 2015).

CHEMICAL DATA

Chemical analyses (8 spots for lednevite and 5 spots for its synthetic analogue) were carried out with a Cameca SX-100 electron microprobe instrument (WDS mode, 15 kV, 10 nA, 4 μm beam diameter). The amount of H₂O was not determined directly due to the scarcity of pure material and was calculated by stoichiometry on the basis of H = 3 and O = 5 atoms per formula unit (*apfu*). The crystal structure, IR and Raman spectroscopy data confirm the presence of acid OH groups and H₂O molecules and the absence of B–O, C–O and N–O bonds in the mineral. Contents of other elements with atomic numbers higher than that of carbon are below detection limits. Analytical data are given in Table 1.

The empirical formulas calculated on the basis of 3 H and 5 O *apfu* are (Cu_{0.91}Zn_{0.09})_{Σ1.00}[(P_{0.92}As_{0.08})_{Σ1.00}O₃(OH)]·H₂O (lednevite) and Cu_{1.00}[P_{1.00}O₃(OH)]·H₂O (synthetic analogue). The ideal formula of the new mineral is Cu[PO₃(OH)]·H₂O, which requires (wt.%) CuO 44.80, P₂O₅ 39.98, H₂O 15.22, total 100.

The Gladstone-Dale compatibility index (1 – K_p/K_c) calculated for lednevite using its empirical formula, unit-cell parameters determined from PXRD data and assuming an average index of refraction (1.645) is 0.013 rated as superior (Mandarino, 1981). The Gladstone-Dale compatibility for the synthetic analogue of lednevite is –0.028 (excellent).

Both lednevite and its synthetic analogue do not react with water but slowly dissolve in dilute HCl, H₂SO₄ and HNO₃ at room temperature.

X-RAY DIFFRACTION DATA AND CRYSTAL STRUCTURE

Single-crystal X-ray diffraction (SCXRD) studies of lednevite could not be carried out due to the absence of suitable single crystals. However, PXRD data (Table 2) undoubtedly show that the mineral is a natural analogue of the synthetic compound CuHPO₄·H₂O (Boudjada, 1980). PXRD data for lednevite were obtained from a sample containing spertiniite impurity (13.9 wt %). The pattern was recorded in Debye-Scherrer geometry by means of a Rigaku RAXIS Rapid II diffractometer equipped with curved (cylindrical) imaging plate detector (*r* = 127.4 mm; angular resolution is 0.045 2θ = pixel size 0.1 mm), using CoKα radiation (λ = 1.79021 Å) generated by a rotating anode (40 kV, 15 mA) with microfocus optics (VariMAX); exposure time was set to 10 min. The image-to-profile data processing was performed using *Osc2xrd* software (Britvin et al., 2017).

PXRD data for the synthetic analogue of lednevite (Table 2) were obtained using a Panalytical X'Pert PRO MPD diffractometer operated with CoKα radiation (λ = 1.79021 Å), Fe filter and 1-D RTMS (X'Celerator) detector in the reflection geometry. Pulverised sample was placed on a zero-background Si wafer. Step size: 0.033° 2θ, time per step: 160 s, angular range: 5–100° 2θ, total scan duration: 3665 s.

Unit-cell parameters calculated from these PXRD data using *UnitCell* software (Holland and Redfern, 1997) are reported in Table 2.

SCXRD data for the synthetic analogue of lednevit were collected using a Supernova Rigaku-Oxford Diffraction diffractometer equipped with a micro-source MoK α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å; 50 kV, 0.8 mA) and a Pilatus 200K Dectris detector. The data were collected by 3424 frames over 35 runs; the exposure time was 60 second per frame. The data were processed by *CrysAlisPro* 1.171.41.123a software (Rigaku Oxford Diffraction). Crystal data, data collection information and structure refinement details for the synthetic analogue of lednevit are given in Table 3.

Supplementary crystallographic data were deposited in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) and can be obtained by quoting the CSD 2324814 and 2324815 (for lednevit and its synthetic analog, respectively) *via* www.ccdc.cam.ac.uk/structures.

The crystal structure of lednevit was refined on a powder sample using the Rietveld method (Fig. 7). The Rietveld structure analysis were carried out using JANA2006 program package (Petříček et al., 2006). The structure model of synthetic CuHPO₄·H₂O (Boudjada, 1980) was taken as the starting one. The profiles were modeled using a pseudo-Voigt function. The structure was refined in isotropic approximation of atomic displacements, the values of U_{iso} for O atoms except Ow (oxygen atom of the water molecule) were restricted to be equal. The cation-anion interatomic distances were softly restricted nearby the values of the starting structure model. Impurity of As was added to the P site to obtain the correspondence

Table 3. SCXRD data collection information and structure refinement parameters for the synthetic analogue of lednevit

Таблица 3. Данные монокристалльного рентгенодифракционного эксперимента и параметры уточнения кристаллической структуры синтетического аналога ледневита

Formula	Cu[PO ₃ (OH)]·H ₂ O
Formula weight	177.53
Temperature, K	293(2)
Radiation and wavelength, Å	MoK α ; 0.71073
Crystal system, space group, Z	Monoclinic, $P2_1/a$, 4
Unit cell dimensions, Å/°	$a = 8.62452(13)$ $b = 6.34546(9)$ $\beta = 94.1859(13)$ $c = 6.81905(9)$
V , Å ³	372.188(9)
Absorption coefficient μ , mm ⁻¹	6.184
F_{000}	348
Crystal size, mm	0.05 × 0.06 × 0.12
Diffractometer	Rigaku SuperNova with Pilatus 200K
θ range for data collection, ° / Collection mode	2.995 – 31.839 / full sphere
Index ranges	$-12 \leq h \leq 12$, $-9 \leq k \leq 9$, $-10 \leq l \leq 9$
Reflections collected	22264
Independent reflections	1236 ($R_{\text{int}} = 0.0235$)
Independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	1159
Data reduction	CrysAlisPro 1.171.41.123a (Rigaku OD, 2022)
Absorption correction	Multi-scan
Refinement method	full-matrix least-squares on F^2
Number of refined parameters	80
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0173$, $wR_2^* = 0.0518$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0188$, $wR_2^* = 0.0526$
GoF	1.088
Largest diff. peak and hole, e/Å ³	0.50 and -0.77

* $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0288P)^2 + 0.3565P]$; $P = ([\max(\text{of } 0 \text{ or } F_o^2)] + 2F_c^2)/3$

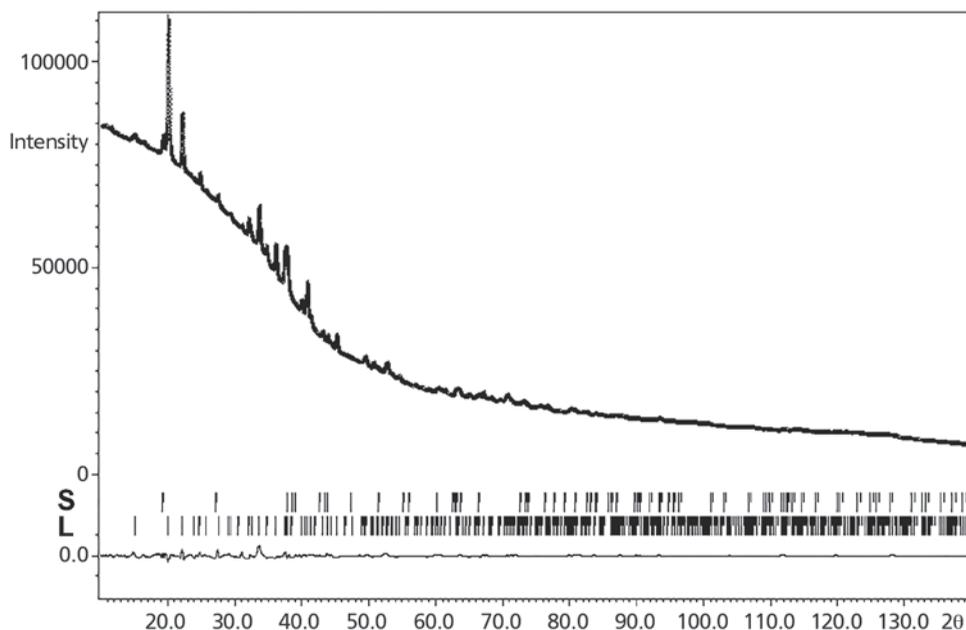


Fig. 7. Observed and calculated PXRD patterns of the sample containing lednevite (L) and spertiniite (S). The solid line corresponds to calculated data, the crosses correspond to the observed pattern, vertical bars mark all possible Bragg reflections. The upper row refers to spertiniite and the lower one to lednevite. The difference between the observed and calculated patterns is shown at the bottom.

Рис. 7. Экспериментальная (крестики) и расчетная (сплошная линия) рентгенограммы двухфазного образца, состоящего из ледневита (L) и спертиниита (S). Вертикальные штрихи показывают местоположение рефлексов расчетной порошковой диаграммы (верхняя часть для спертиниита, нижняя для ледневита), а кривая в нижней части рисунка – разностная кривая интенсивностей экспериментальной и расчетной рентгенограмм.

with chemical composition data. The structural analysis was complemented by addition of spertiniite, Cu(OH)₂, as an impurity, to account for a few diffraction peaks in the powder pattern. The refined ratio of the two minerals in the powder mixture is 86.08(17) wt% for lednevite and 13.9(2) wt% for spertiniite. The final agreement factors are: $R_p = 0.0042$, $R_{wp} = 0.0061$, $R_{obs} = 0.0354$.

The crystal structure of the synthetic analogue of lednevite was solved from SCXRD data and refined with the use of SHELX software package (Sheldrick, 2015) to $R_1 = 0.0173$ for 1159 independent reflections with $I > 2\sigma(I)$. All positions of H atoms were determined through the difference Fourier synthesis and O-H distances were softly restrained to be 0.85(1) Å. Coordinates and displacement parameters of atoms for lednevite and its synthetic analogue are given in Table 4 and selected interatomic distances including the system of hydrogen bonds for the synthetic analogue of lednevite in Table 5. Lednevite is isotopic with synthetic CuHPO₄·H₂O (Boudjada, 1980; our data). Its crystal structure is based on the heteropolyhedral pseudoframework built by PO₄ tetrahedra and CuO₄(H₂O)₂ octahedra distorted by the Jahn-Teller effect (Figs 8 a, b). Cu-centred octahedra share edges to form chains along *c* axis. Neighbouring chains are connected *via* (P,As)O₃(OH) tetrahedra forming the heteropolyhedral pseudoframework. Minor As impurity was added to the P site in natural sample according to chemical composition data. The system of H-bonds is shown at Fig. 9.

Table 4. Atom coordinates, displacement parameters ($U_{\text{iso}}(\text{lednevite})/U_{\text{eq}}$ (synthetic analogue except H atoms), in \AA^2) of atoms and bond valence sums (BVS) calculated using the parameters from Gagné and Hawthorne (2015) for lednevite (the first line of each row) and its synthetic analogue (the second line of each row). Parameters for hydrogen bonding for the synthetic analogue of lednevite were taken from (Ferraris and Ivaldi, 1988).

Таблица 4. Координаты атомов, параметры их тепловых смещений ($U_{\text{iso}}(\text{ледневит})/U_{\text{eq}}$ (синтетический аналог ледневита, кроме атомов H), \AA^2) и результаты расчета баланса валентных усилий (BVS) (параметры взяты из Gagné and Hawthorne (2015)) для ледневита (каждая первая строка позиции) и его синтетического аналога (каждая вторая строка позиции). Для расчета вклада водородных связей использованы параметры из Ferraris and Ivaldi, 1988.

Site	x	y	z	$U_{\text{iso}}/U_{\text{eq}}$	BVS	H-bonding	BVS
Cu1	0	0	0	0.0197(10)	1.96		
	0	0	0	0.00914(9)	2.02		
Cu2	0	0	0.5	0.0167(11)	2.04		
	0	0	0.5	0.01016(9)	2.02		
P*	0.2340(4)	0.2982(3)	0.2222(4)	0.0047(8)	5.08		
	0.23489(4)	0.29935(5)	0.22482(5)	0.00762(9)	4.98		
O1	0.1346(3)	0.1002(7)	0.22348(13)	0.0051(10)	1.93		
	0.13389(11)	0.10228(16)	0.22265(14)	0.01035(19)	1.91		
O2	0.3481(5)	0.2890(6)	0.0597(8)	0.0051(10)	1.78		
	0.34092(12)	0.29706(16)	0.05496(15)	0.01126(19)	1.76	+0.29(O _{OH})	2.05
O3	0.3102(4)	0.3467(8)	0.4257(5)	0.0051(10)	1.81		
	0.32210(12)	0.32164(17)	0.42552(15)	0.0128(2)	1.78	+0.18(O _w)	1.96
O _{OH}	0.1187(4)	0.4904(6)	0.1851(7)	0.0051(10)	1.13		
	0.12219(14)	0.49440(16)	0.19211(18)	0.0153(2)	1.12	-0.29(O2) +0.23(O _w)	1.06
H	-	-	-	-			
	0.144(3)	0.590(3)	0.113(3)	0.032(7)			
O _w	0.4279(6)	0.7409(4)	0.32514(16)	0.0062**	0.43		
	0.41232(13)	0.73305(18)	0.32302(17)	0.0152(2)	0.43	-0.23(O _{OH}) -0.18(O3)	0.02
H _a	-	-	-	-			
	0.477(2)	0.831(3)	0.316(4)	0.031(6)			
H _b	-	-	-	-			
	0.3262(17)	0.785(4)	0.351(4)	0.040(8)			

* P = P_{0.92}As_{0.08} for lednevite and P_{1.00} for its synthetic analogue.

** Fixed during the refinement.

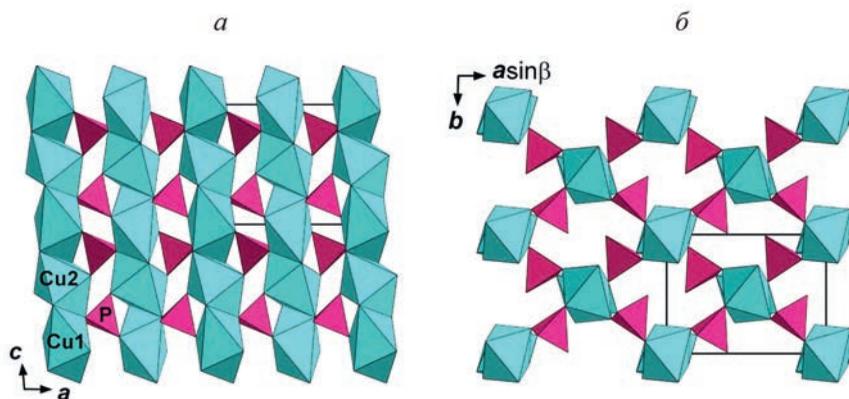
DISCUSSION

Lednevite does not have any structural analogues or relatives among minerals. It contains the same combination of species-defining elements (Cu, P, H, O) as five other mineral species: cornetite Cu₃(PO₄)(OH)₃, libethenite Cu₂(PO₄)(OH) and three polymorphs – ludjibaite, pseudomalachite and reichenbachite with the same formula Cu₅(PO₄)₂(OH)₄, however, all of these minerals do not contain molecular water, have completely different stoichiometry and crystal structures. Another mineral, geminite, Cu(AsO₃OH)·H₂O, despite the similarity of its chemical formula with lednevite, is not the As-analogue of the latter. Both minerals possess different symmetries and crystal structures.

Most likely, crystallization of lednevite in the supergene zone of the Murzinskoe deposit took place in several stages. The oxidation of pyrite and other primary sulfides yielded the formation of sulfuric acid that leached fluorapatite from the host rocks leading to the forma-

Table 5. Selected interatomic distances (\AA) in the structure of lednevite and its synthetic analogue**Таблица 5.** Выборочные межатомные расстояния (\AA) в кристаллической структуре ледневита и его синтетического аналога

Lednevite		Synthetic analogue			
Cu1 – O2	1.945(4) · 2	1.9381(10) · 2			
Cu1 – O1	1.962(2) · 2	1.9504(9) · 2			
Cu1 – Ow	2.805(2) · 2	2.8024(12) · 2			
Cu2 – O3	1.949(4) · 2	1.9440(10) · 2			
Cu2 – Ow	2.021(3) · 2	2.0204(11) · 2			
Cu2 – O1	2.370(2) · 2	2.3770(10) · 2			
P – O3	1.528(4)	1.5193(10)			
P – O1	1.531(5)	1.5234(10)			
P – O2	1.534(6)	1.5273(10)			
P – O _{OH}	1.592(5)	1.5794(11)			
H-bonding					
	$D\text{--}H\cdots A$	$d\ D\text{--}H, \text{\AA}$	$d\ H\cdots A, \text{\AA}$	$d\ D\cdots A, \text{\AA}$	$\angle\ D\text{--}H\cdots A, ^\circ$
	O _{OH} –H···O2	0.839(10)	1.757(11)	2.5897(15)	171(3)
	OwHa···O _{OH}	0.841(9)	1.912(13)	2.7019(16)	156(2)
	Ow–Hb···O3	0.847(10)	2.072(18)	2.8018(15)	144(3)

**Fig. 8.** The crystal structure of lednevite projected along b axis (a) and c axis (b). The unit cell is outlined.**Рис. 8.** Кристаллическая структура ледневита в проекции вдоль оси b (a) и c (b). Показана элементарная ячейка.

tion of orthophosphoric acid. The latter, in its turn, reacted with malachite. Consequently, the formation of lednevite probably followed the same scheme as the synthesis of its analogue described above. It's interesting to note the coexistence of P and As in the chemical composition of secondary copper minerals of the "philipsburgite association". Besides a minor admixture of As in lednevite, we recorded a solid solution series between pseudomalachite and its As-analogue cornwallite, P admixture in copper arsenates (conichalcite, cornubite, goldhillite, members of mixite group) and, finally, an abundance of the only ordered

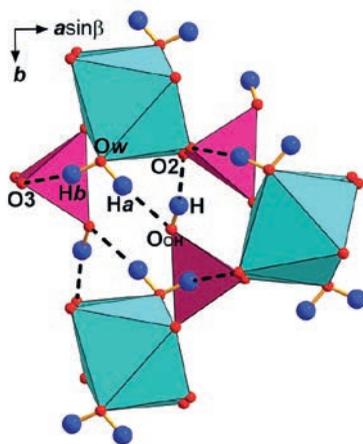


Fig. 9. H-bonding system in the crystal structure of the synthetic analogue of lednevite.

Рис. 9. Система водородных связей в структуре синтетического аналога ледневита.

phosphate-arsenate found at the deposit that gave its name to the studied association – philipsburgite. While fluorapatite is the obvious source of phosphorous, there are no recorded arsenopyrite and arsenides at the deposit that could justify the presence of As. We believe that As can be sourced from pyrite and fahlores (tennantites and tetrahedrites of different chemical compositions) that are rather common here.

ACKNOWLEDGMENTS

Maria D. Milshina is acknowledged for the help with photography. The IR spectroscopy investigation and interpretation of the Raman spectrum were performed in accordance with the state task No. FFSG-2024-0009. The PXRD studies have been performed at the Research Centre for X-ray Diffraction Studies of St. Petersburg State University within the framework of the project AAAA-A19-119091190094-6.

REFERENCES

- Babich V.V., Zadorozhnyi M.V., Gaskov I.V., Akimtsev V.A., Naumov E.A.* Murzinskoe deposit – an example of new type of gold mining in Northern Altai. In: *Actual problems of ore formation and metallogeny*. Novosibirsk: Geo, **2006**. P. 26–28 (in Russian).
- Boudjada A.* Structure cristalline de l' orthophosphate monoacide de cuivre monohydrate $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Mater. Res. Bull.* **1980**. Vol. 15. P. 1083–1090 (in French).
- Britvin S.N., Dolivo-Dobrovolsky D.V., Krzhizhanovskaya M.G.* Software for processing the X-ray powder diffraction data obtained from the curved image plate detector of Rigaku RAXIS Rapid II diffractometer. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2017**. Vol. 146(3). P. 104–107 (in Russian).
- Chukanov N.V.* Infrared spectra of mineral species: Extended library. Springer-Verlag GmbH, Dordrecht–Heidelberg–New York–London, **2014**. 1716 pp. DOI: 10.1007/978-94-007-7128-4.
- Chukanov N.V., Chervonnyi A.D.* Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds. Springer: Cham–Heidelberg–Dordrecht–New York–London, **2006**. 1109 p.
- Chukanov N.V., Vigasina M.F.* Vibrational (Infrared and Raman) Spectra of Minerals and Related Compounds. Springer-Verlag GmbH, Dordrecht, **2020**. 1376 pp. DOI: 10.1007/978-3-030-26803-9.
- Ferraris G., Ivaldi G.* Bond valence vs bond length in $\text{O} \cdots \text{O}$ hydrogen bonds. *Acta Crystallogr.* **1988**. Vol. B44. P. 341–344.
- Gagné O.C., Hawthorne F.C.* Comprehensive derivation of bond-valence parameters for ion pairs involving oxygen. *Acta Cryst.* **2015**. Vol. B71. P. 562–578.
- Gusev A.I.* Geochemical peculiarities of gold ore mineralization of Murzinskoe ore field of Mountain Altai. *Advances in current natural sciences*. **2014**. Vol. 9. P. 96–100 (in Russian).

Gusev A.I., Gusev N.I. New data on substantial composition ores and minerals of Murzinskoe copper-gold deposit (Altai krai). *Bull. Altai Branch Russian Geogr. Soc.* **2018**. Vol. 4. P. 27–36 (in Russian).

Gusev A.I., Tabakaeva E.M. Magmatism and ore deposits of Murzinskoe gold ore field (Gorny Altai). *Bull. Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering.* **2017**. Vol. 328. P. 16–29 (in Russian).

Holland T.J.B., Redfern S.A.T. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Miner. Mag.* **1997**. Vol. 61. P. 65–77.

Libowitzky E. (1999) Correlation of O–H stretching frequencies and O–H···O hydrogen bond lengths in minerals. *Monatsh. Chem.* **1999**. Vol. 130. P. 1047–1059.

Mandarino J.A. The Gladstone–Dale relationship. IV. The compatibility concept and its application. *Canad. Miner.* **1981**. Vol. 41. P. 989–1002.

Murzin O.V., Alyamkin A.V., Ivanov V.N. Report on the results of prospecting and appraisal work within the Murzinskiy area, carried out in 2008–2013, with the calculation of gold reserves as of 1.01.2015. **2015**. 233 p. (in Russian).

Petríček V., Dušek M., Palatinus L. Jana2006. Structure Determination Software Programs. Institute of Physics, Praha, Czech Republic, **2006**.

Rigaku Oxford Diffraction, *CrysAlisPro Software system, version 1.171.41.123a*. **2022**.

Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* **2015**. Vol. C71. P. 3–8.

Wang A., Freeman J.J., Jolliff B.L. Understanding the Raman spectral features of phyllosilicates. *J. Raman Spectr.* **2015**. Vol. 46. P. 829–845.

Wright F.E. Computation of the optic axial angle from the three principal refractive indices. *Amer. Miner. J. Earth Planet. Mat.* **1951**. Vol. 36. P. 543–556.

Ледневит Cu[PO₃(OH)]·H₂O – новый минерал из Мурзинского золоторудного месторождения, Алтайский край

А. В. Касаткин^{а, *}, Н. В. Зубкова^б, д. чл. В. В. Гуржий^с, Р. Шкода^д, Ф. Нестола^е,
А. А. Агаханов^а, д. чл. Н. В. Чуканов^в, Д. И. Белаковский^а, Д. Вшиянски^д

^а Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, Россия

^б Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Геологический факультет, Москва, Россия

^с Санкт-Петербургский университет, Институт наук о Земле, Санкт-Петербург, Россия

^д Университет Масарика, Департамент геологических наук, Брно, Чехия

^е Университет Падуя, Департамент естественных наук, Падуя, Италия

^ф Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия

* e-mail: anatoly.kasatkin@gmail.com

Ледневит, новый минерал с идеализированной формулой Cu[PO₃(OH)]·H₂O, найден на горизонте 255 м Мурзинского золоторудного месторождения (Красношековский район, Алтайский край). Он образует тонковолокнистые сферолиты диаметром до 0.1 мм, сгруппированные в агрегаты до 1.5 мм. Ледневит обрастает кристаллы филипсбергита на эпидот-андрадитовом скарне с кварцем и ассоциирует со спертинитом, малахитом, хризколой, каолинитом, гетитом и фосфорсодержащим корнубитом. Новый минерал прозрачный, имеет небесно-голубой цвет, бледно-голубую черту и стеклянный блеск. Спайность не наблюдается. Твердость по шкале Мооса около 3. Измеренная плотность равна 3.18(2) г/см³, вычисленная – 3.196 г/см³. Химический состав ледневита (по данным электронно-зондовых анализов, мас.%; содержание H₂O рассчитано по стехиометрии): CuO 40.20, ZnO 3.92, P₂O₅ 36.29, As₂O₅ 4.80, H₂O 14.98, сумма 100.15. Эмпирическая формула, рассчитанная на 3 атома H и 5 атомов O: (Cu_{0.91}Zn_{0.09})_{Σ1.00}[(P_{0.92}As_{0.08})_{Σ1.00}O₃(OH)]·H₂O. Кристаллическая структура уточнена методом Ритвельда до R_p = 0.0042, R_{wp} = 0.0061, R_{obs} = 0.0354. Ледневит моноклинный, пространственная группа P2₁/a, параметры элементарной ячейки равны a = 8.6459(6), b = 6.3951(4), c = 6.8210(5) Å, β = 93.866(2)°, V = 376.28(4) Å³ и Z = 4. Наиболее сильные линии порошковой рентгенограммы [d, Å (I, %) (hkl)]: 5.135 (100) (110), 4.648 (33) (011), 3.241 (28) (21–1), 3.095 (49) (211), 2.891 (27) (11–2), 2.775 (53) (112), 2.568 (29) (220). Ледневит изоструктурен

синтетической фазе $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Часть оптических и спектроскопических данных, которые невозможно было получить на природном образце, получены на синтетическом материале. Кристаллическая структура синтетического аналога ледневита решена на монокристалле и уточнена до $R_1 = 0.0173$ для 1159 независимых рефлексов с $I > 2\sigma(I)$. Определены все позиции атомов водорода. Ледневит назван в честь Владимира Сергеевича Леднева, минералога-любителя из Барнаула (Алтайский край), нашедшего образец с новым минералом.

Ключевые слова: ледневит, новый минерал, синтетический аналог, химический состав, кристаллическая структура, Мурзинское золоторудное месторождение, Алтайский край

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

ЛОБАНОВИТ С ГОРЫ КОАШВА В ХИБИНСКОМ МАССИВЕ (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ): КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ, ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ И МИНЕРАЛЬНАЯ АССОЦИАЦИЯ

© 2024 Д. чл. Г. С. Ильин¹, д. чл. Н. В. Чуканов², Д. В. Лисицин³,
д. чл. Д. А. Варламов⁴, Ю. А. Вайтиева¹, д. чл. С. Н. Бритвин⁵,
почетный чл. И. В. Пеков⁷, д. чл. С. М. Аксенов^{1,6,*}

¹Лаборатория арктической минералогии и материаловедения, ФИЦ Кольский научный центр РАН
ул. Ферсмана, 14, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

²ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН,
просп. Академика Семёнова, 1, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

³Музей Самоцветы, ул. Народного Ополчения, 29, корп. 1, Москва, 123154 Россия

⁴Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН,
ул. Академика Осипяна, 4, Московская область, Черноголовка, 142432 Россия

⁵Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., д. 7/9,
Санкт-Петербург, 199034 Россия

⁶Геологический институт, ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты

⁷Геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Воробьевы горы, Москва, 119991 Россия
*e-mail: aks.crys@gmail.com

Поступила в редакцию: 15.12.2023 г.

После доработки: 10.01.2024 г.

Принята к публикации: 14.02.2024 г.

Методами рентгеноспектрального микроанализа, монокристалльной рентгеновской дифрактометрии и ИК-спектроскопии изучен лобановит из агпаитового пегматита на горе Коашва (Хибинский щелочной массив, Кольский п-ов). Параметры моноклинной ячейки лобановита: $a = 5.3329(1)$, $b = 23.1500(5)$, $c = 10.3844(2)$ Å, $\beta = 99.640(2)^\circ$, $V = 1263.92(4)$ Å³, пр. гр. $C2/m$; кристаллическая структура уточнена до $R = 2.8\%$ с использованием 1918 отражений с $I > 3\sigma(I)$. Кристаллохимическая формула имеет вид ($Z = 2$): ${}^A(K_{0.93}Ba_{0.01}\square_{0.06})_2$ ${}^B(Na_{0.95}Ca_{0.05})$ $[{}^{M1}Na$ ${}^{M2}(Mn_{0.445}Fe^{2+}_{0.275}Na_{0.115}Fe^{3+}_{0.1}Ca_{0.065})_2$ ${}^{M3}(Fe^{2+}_{0.525}Mg_{0.375}Fe^{3+}_{0.1})_2$ ${}^{M4}(Mg_{0.37}Fe^{2+}_{0.33}Fe^{3+}_{0.1})_2$ (OH)₄] $[{}^D(Ti_{0.885}Fe^{3+}_{0.09}Nb_{0.025})O(Si_4O_{12})(OH)_{0.1}]_2$. В целом, изученный образец лобановита близок к описанным ранее, но характеризуется дополнительными расщеплениями ряда полос ИК-спектра. В D -позиции, наряду с титаном, впервые установлена примесь железа и ниобия, а в межпакетном пространстве выявлено частичное замещение катионов калия и натрия на барий и кальций соответственно, что не отмечалось в предыдущих публикациях. Также в статье приведены химические и ИК-спектроскопические данные об ассоциирующих с лобановитом рентгеноаморфных карнасуритоподобном силикате и фосфате редкоземельных элементов.

Ключевые слова: Хибинский щелочной массив, лобановит, надгруппа астрофиллита, магнезиоастрофиллит, кристаллическая структура, ИК-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0869605524020054, **EDN:** RMRWHL

ВВЕДЕНИЕ

Хибинский массив, являющийся крупнейшей в мире щелочной интрузией, расположен на Кольском полуострове. Подробное изучение геологии и минералогии Хибин началось в 1920 году экспедициями Российской академии наук под руководством

академика А.Е. Ферсмана. В результате многолетних работ были найдены сотни пегматитов, обнаружены десятки редких минеральных видов, включая новые, а также открыты крупнейшие в мире месторождения апатит-нефелиновых руд. Согласно списку утвержденных минералов Международной минералогической ассоциацией (ИМА), на начало 2023 года на территории Хибин открыто 127 новых минеральных видов, среди которых несколько десятков эндемиков. Один из них – лобановит, относящийся к группе астрофиллита.

Минералы группы астрофиллита широко распространены в агпаитовых породах Хибинского массива. Именно отсюда происходят лучшие в мире по музейно-коллекционному качеству образцы астрофиллита. Уже в 1930-х годах исследователи Хибин отмечали находки нескольких типов этого минерала. Так, Э.М. Бонштедт выделяла «первичный астрофиллит», дающий пластинчатые, радиально-лучистые, игольчатые и волокнистые агрегаты, и «вторичный астрофиллит», образующийся путем замещения энigmatита или биотита-лепидомелана. Относительно химического состава хибинского астрофиллита Э.М. Бонштедт пишет следующее: «... он занимает промежуточное положение между норвежским и американским астрофиллитом, из которых первый обогащен марганцем и обеднен железом, а во втором соотношение Mn и Fe обратное» (Бонштедт, 1937).

Впервые тонковолокнистый Mg-содержащий титаносиликат, родственник астрофиллиту, был описан Е.И. Семеновым в 1959 году с г. Кукисвумчорр в Хибинах как необычная разновидность астрофиллита: «Минерал имеет светло-желтую, иногда зеленоватую окраску. ... По химическому составу астрофиллит с горы Кукисвумчорр отличается необычно высоким содержанием магния (6.39% MgO), титана (17.22% TiO₂) и необычно низким для минерала из нефелин-сиенитовых пегматитов содержанием марганца (1.84% MnO)» (Семенов, 1959). В 1963 году на образце с г. Юкспор в том же Хибинском массиве, привезенном Е.И. Семеновым в Пекин, Ч. Пэн и Ч. Ма установили моноклинную, в отличие от триклинного астрофиллита, симметрию этого минерала и обнаружили собственную позицию Mg в структуре, что позволило им выделить его как "Mg-астрофиллит": «исследуемый нами астрофиллит является богатой магнием разновидностью, ее можно назвать Mg-астрофиллитом» (Пэн, Ма, 1963). Впоследствии он многократно фигурировал в литературе как самостоятельный минерал под названиями Mg-астрофиллит, магнизоастрофиллит или магнизиальный астрофиллит (см., например, обобщающие работы: Костылева-Лабунцова и др., 1978; Хомяков, 1990; Яковенчук и др., 1999) с идеализированной формулой $K_2Na(Fe^{2+}_4Mg_2Na)Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4$. В качестве *type localities* для него были приняты оба отмеченных выше проявления в Хибинском массиве – на горах Кукисвумчорр и Юкспор (Рекон, 1998). Кристаллическая структура этого минерала неоднократно уточнялась (Shi et al., 1998; Ямнова и др., 2002; Sokolova, Sáta, 2008), но принципиальных изменений по сравнению с моделью, предложенной в работе (Пэн, Ма, 1963), не возникало. Наконец, по заявке, поданной в 2015 г. Е. Соколовой с соавторами (ИМА 15-В), минерал был формально одобрен Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации (ИМА) под названием лобановит (Sokolova et al., 2017b).

Этот титаносиликат отличается от всех других представителей надгруппы астрофиллита топологическими особенностями строения трехслойных НОН-модулей (Аксенов и др. 2023; Расцветаева, Аксенов, 2011): в отличие от триклинного астрофиллита, где Н-слои связаны центром инверсии, в моноклинной структуре эти слои связаны поворотной осью второго порядка, проходящей через плоскость О-слоя (Sokolova, Sáta, 2008; Ямнова, 2021; Ямнова, Аксенов, 2022). Интересно отметить, что подобный сдвиг внешних Н-сеток относительно центрального октаэдрического О-слоя с формированием различных политипов был теоретически предсказан ранее (Звягин, Врублевская, 1976).

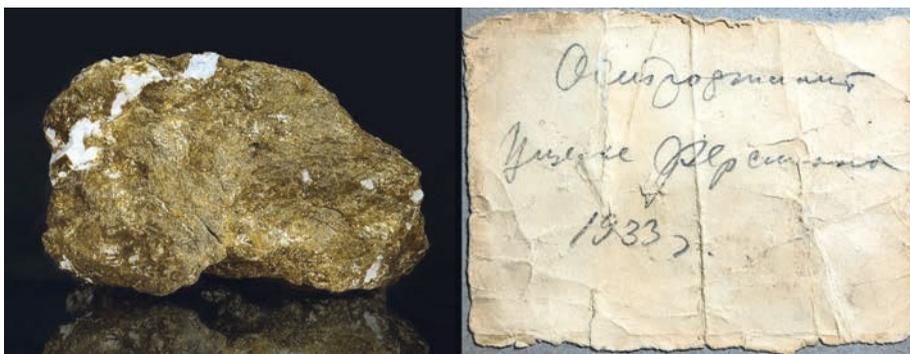


Рис. 1. Образец лобановита, найденный, согласно сохранившейся этикетке, в 1933 году в ущелье Ферсмана (современное название: перевал Шель), Хибинь.

Fig. 1. A sample of lobanovite, found, according to the preserved label, in 1933 in the Fersman Gorge (modern name: Shchel Pass), Khibiny.

Стоит отметить, что находки минерала, известного сегодня как лобановит, происходили и во времена первых экспедиций под руководством А.Е. Ферсмана. Этот минеральный вид довольно широко распространен в рихчорритах и ийолит-уртитах центрального кольца Хибинской интрузии. В коллекции одного из авторов имеется образец, найденный (согласно сохранившейся этикетке) в 1933 году в ущелье Ферсмана (современное название: перевал Шель). Изначально минерал был определен как астрофиллит, но по современной классификации является лобановитом (рис. 1).

Лобановит входит в надгруппу астрофиллита, представители которой характеризуются общей формулой $A_{2p}B_rC_7D_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2IX^O_{D2}X^O_{A4}X^P_{Dn}W_{A2}$, где $C = \text{Fe}^{2+}$, Mn , Na , Mg , Zn , Fe^{3+} , Ca , Zr , Li – катионы, располагающиеся в M -позициях октаэдрического O -слоя; $D = \text{Ti}$, Nb , Zr , Sn^{4+} , Fe^{3+} , Mg , Al – катионы, располагающиеся в L -позициях гетерополиэдрического H -слоя; $A = \text{K}$, Cs , Ba , H_2O , Li , Pb^{2+} , Na , \square ; $p = 1, 2$; $B = \text{Na}$, Ca , Ba , H_2O , \square ; $r = 1, 2$; $X^O_D = \text{O}$; $X^O_A = \text{OH}$, F ; $X^P_{Dn} = \text{O}$, OH , F , H_2O , \square ; $n = 0, 1, 2$; $W_A = \text{H}_2\text{O}$, \square ; I (в структуре девитоита) = $(\text{PO}_4)_2(\text{CO}_3)$ (Sokolova et al., 2017a). Как было отмечено выше, основу кристаллических структур представителей данной надгруппы составляют трехслойные HOH -модули с общей формулой $\{^{16}M_7O_4\}^{[5-6]}LO(\text{Si}_4\text{O}_{12})\Theta_n\}_2$, где Θ -лиганды (X^O_A -анионы) принадлежат октаэдрическому O -слою, а Θ -лиганды (X^P_D -анионы) – «апикальные» ($n = 1$) или «мостиковые» ($n = 0.5$) вершины $L\phi_6$ -октаэдров соседних HOH -модулей. С учетом различной координации титана, а также возможных способов объединения HOH -модулей (напрямую через вершины $\text{Ti}\phi_6$ -октаэдров) можно выделить четыре структурных типа у минералов надгруппы астрофиллита (Ямнова, Аксенов, 2022; Аксенов и др., 2022; Sokolova et al., 2017a; Piilonen et al., 2003): структурный тип астрофиллита, в котором HOH -модули объединяются через «мостиковые» Θ -лиганды $L\phi_6$ -октаэдров ($n = 0.5$) (в данном структурном типе возможны два политипа – триклинный $1A$ -политип и моноклинный $2M$ -политип); структурный тип лобановита, в котором Θ -лиганды отсутствуют ($n = 0$), а соседние HOH -модули объединяются с помощью A -катионов; структурный тип свейнбергеита, в котором Θ -лиганды присутствуют ($n = 1$), но соседние HOH -модули объединяются с помощью A -катионов.

В то же время, согласно современной номенклатуре надгруппы астрофиллита, предложенной в работе (Sokolova et al., 2017a), лобановит относится к группе девитоита, для членов которой характерна тетрагонально-пирамидальная координация катионной L -позиции (LO_5 -пятивершинник; $n = 0$) в гетерополиэдрической H -сетке.

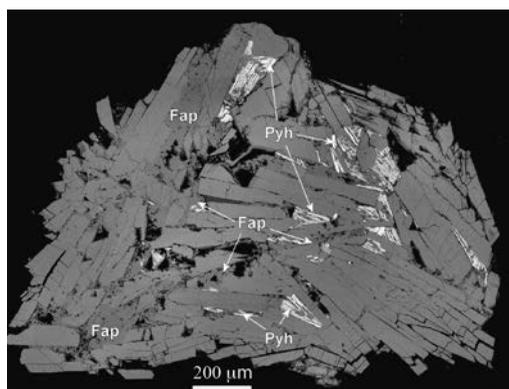


Рис. 2. Агрегат кристаллов лобановита с включениями фторапатита (Fap) и пирротина (Pyh).
Fig. 2. Aggregate of lobanovite crystals with inclusions of fluorapatite (Fap) and pyrrhotite (Pyh).

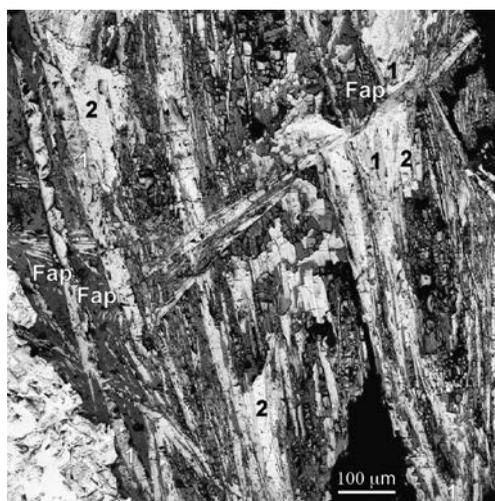


Рис. 3. Полиминеральный агрегат, сложенный редкоземельными фазами 1 и 2 и фторапатитом (Fap).
Fig. 3. Polymineral aggregate composed of rare-earth mineral phases 1 and 2 and fluorapatite (Fap).

Нами изучен лобановит из пегматита, вскрытого Коашвинским карьером Восточного рудника АО «Апатит» на горе Коашва в юго-восточной части Хибинского щелочного массива. В изученном образце лобановит образует округлые темно-коричневые агрегаты величиной до нескольких сантиметров, состоящие из отдельных хорошо сформированных длиннопризматических кристаллов размером до 1 мм (рис. 2) в массивном натролите. В ассоциации с лобановитом также присутствуют микроклин, щербаковит, содалит (гакманит), пектолит, CO_3 -содержащий фторапатит, сфалерит и рентгеноаморфные высоководные Th, Ti, REE-силикат (фаза 1) и REE-фосфат (фаза 2). Последние две фазы совместно с фторапатитом образуют полиминеральные псевдоморфозы по шестоватым агрегатам неустановленного минерала (рис. 3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Химический состав

Химический состав лобановита изучен методом рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, 20 кВ, 400 пА), оснащенного системой регистрации рентгеновского излучения и расчета состава INCA Energy 450. Диаметр электронного пучка составлял 157–180 нм, время накопления сигнала – 100 секунд.

Данные о химическом составе изученного образца лобановита приведены в табл. 1. Состав минерала довольно однородный. Эмпирическая формула, рассчитанная на 8 атомов кремния ($Z = 2$): $(\text{Na}_{1.90}\text{K}_{1.86}\text{Ca}_{0.18}\text{Ba}_{0.02})(\text{Fe}_{3.04}\text{Mg}_{1.89}\text{Mn}_{0.89}\text{Al}_{0.05}\text{Cr}_{0.01})(\text{Ti}_{1.77}\text{Nb}_{0.05})\text{Si}_8\text{O}_{24}(\text{OH},\text{O})_{6+x}$.

В табл. 2 приведены типичные химические составы компонентов полиминеральных псевдоморфоз по неизвестному минералу. Ниже приведены их эмпирические формулы.

Фаза 1 (расчет на 2 атома Si+Al+P): $(\text{Ce}_{0.50}\text{La}_{0.29}\text{Nd}_{0.15}\text{Sm}_{0.01}\text{Eu}_{0.01})_{\oplus 0.96}\text{Th}_{0.09}\text{Ca}_{0.34}\text{Zn}_{0.07}(\text{Ti}_{0.89}\text{Nb}_{0.21})_{\oplus 1.11}(\text{Si}_{1.83}\text{Al}_{0.10}\text{P}_{0.07})_{\oplus 2.00}(\text{O},\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 11$).

Фаза 2 (расчет на 5 атомов с атомными номерами > 10): $(\text{Ce}_{0.57}\text{La}_{0.32}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.04}\text{Sm}_{0.03}\text{Gd}_{0.03}\text{Eu}_{0.02})_{\oplus 1.18}\text{Ca}_{1.06}\text{Na}_{0.52}\text{Sr}_{0.10}\text{K}_{0.10}[\text{P}_{1.92}\text{Si}_{0.12}(\text{O},\text{OH})_x] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 4-5$).

Таблица 1. Химический состав лобановита (по данным 13 локальных анализов, мас.%)

Table 1. Chemical composition of lobanovite (mean over 13 spot analyses, wt %)

Компонент	Среднее содержание	Пределы	Среднеквадратичное отклонение
Na ₂ O	4.96	4.46–4.58	0.33
K ₂ O	7.40	7.07–7.67	0.20
MgO	6.42	5.88–6.91	0.32
CaO	0.83	0.31–2.86	0.67
MnO	5.35	4.96–6.09	0.36
FeO	18.42	17.27–19.09	0.54
BaO	0.28	0–1.06	0.39
Al ₂ O ₃	0.20	0–0.39	0.13
Cr ₂ O ₃	0.04	0–0.34	0.09
TiO ₂	11.94	11.03–12.64	0.52
Nb ₂ O ₅	0.56	0–1.39	0.38
SiO ₂	40.58	39.00–41.36	0.65
Cl	0.03	0–0.11	0.04
F	0.02	0–0.15	0.04
–O = (Cl,F)	–0.01		
Сумма	97.02		

Таблица 2. Типичный химический состав (мас.%) редкоземельных минеральных фаз и фторапатита, слагающих основной объем поликомпонентных псевдоморфоз по неустановленному минералу

Table 2. Typical chemical composition (wt %) of rare-earth mineral phases and fluorapatite which mainly compose polycomponent pseudomorphs after an unidentified mineral

Компонент	Фаза 1	Фаза 2	Фторапатит
Na ₂ O	-	0.23	1.02
K ₂ O	1.09	0.99	-
CaO	3.36	12.56	53.02
SrO	-	2.29	1.69
ZnO	1.06	-	-
Al ₂ O ₃	0.93	-	-
La ₂ O ₃	8.39	11.05	-
Ce ₂ O ₃	14.41	19.69	-
Pr ₂ O ₃	0.10	1.31	-
Nd ₂ O ₃	4.48	6.14	-
Sm ₂ O ₃	0.35	1.12	-
Eu ₂ O ₃	0.20	0.71	-
Gd ₂ O ₃	-	1.14	-
ThO ₂	4.00	-	-
TiO ₂	12.50	-	-
SiO ₂	19.22	1.54	-
P ₂ O ₅	0.86	28.86	40.75
Nb ₂ O ₅	4.78	-	-
F	-	-	2.10
-O=F	-	-	-0.88
Сумма	75.73	87.63	97.70

Примечание: Прочерк означает, что указанный компонент присутствует в количествах ниже порога обнаружения электронно-зондовым методом.

Фторапатит (расчет на 5 катионов металлов и PO₄ + CO₃ = 3): (Ca_{4.75}Na_{0.17}Sr_{0.08})₅ [(PO₄)_{2.89}(CO₃)_{0.11}]₃[F_{0.56}(OH)_{0.38}]_{0.94}.

Присутствие карбонатных групп во фторапатите подтверждается данными ИК-спектроскопии (см. ниже). Идеализированные формулы фаз 1 и 2 могут быть предположительно записаны в виде CeCa_{0.5}TiSi₂O₈·nH₂O и CeCaNa(PO₄)₂·nH₂O соответственно.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ

ИК-спектры образцов, предварительно растертых в агатовой ступке и запрессованных в таблетки с KBr, сняты на фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел 360–3800 см⁻¹ при разрешающей способно-

сти 4 см^{-1} и числе сканирований, равном 16. В качестве образца сравнения использовалась аналогичная таблетка из чистого КВг.

В ИК-спектрах лобановита (рис. 4) присутствуют полосы валентных колебаний ОН-групп (в диапазоне $3600\text{--}3700 \text{ см}^{-1}$), Si–O-валентных, O–Si–O- и Si–O–Si-деформационных колебаний (в интервалах $900\text{--}1060$, $600\text{--}700$ и $463\text{--}464 \text{ см}^{-1}$ соответственно) и Ti–O-валентных колебаний (при 574 см^{-1}). Поглощение в диапазоне $400\text{--}460 \text{ см}^{-1}$ обусловлено суперпозицией полос O–Si–O-деформационных колебаний и M–O-валентных колебаний ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}$). Полоса при 800 см^{-1} относится к деформационным колебаниям углов M–O–H. Слабая полоса при 1794 см^{-1} является обертоном Si–O-валентной моды.

ИК-спектр лобановита, изученного в настоящей работе, отличается от ИК-спектров большинства других образцов этого минерала, включая образцы с гор Кукисвумчорр, Хибинь (нижняя кривая на рис. 4) и Расвумчорр (Chukanov, 2014), присутствием дополнительных полос при 430 и 3670 см^{-1} , что предположительно связано со смешанной заселенностью M-позиций, координируемых ОН-группой. В остальных отношениях ИК-спектры всех изученных образцов лобановита практически идентичны.

На рис. 5 приведены ИК-спектры двух фрагментов полиминеральной (сложенной фазой 1, фазой 2 и CO_3 -содержащим фторапатитом) псевдоморфозы по неизвестному минералу из ассоциации с лобановитом. Там же для сравнения приведен ИК-спектр карнасуртита-(Ce) – недостаточно изученного рентгеноаморфного минерала, состав которого по набору главных компонентов близок к составу этой псевдоморфозы.

Полосы ИК-спектра фрагмента псевдоморфозы с высоким содержанием карбонат-содержащего фторапатита (кривая 2 на рис. 4) относятся к деформационным (574 и 604 см^{-1}) и валентным (1040 см^{-1}) колебаниям PO_4^{3-} , а также деформационным (877 см^{-1}) и валентным (1425 и 1458 см^{-1}) колебаниям CO_3^{2-} . Аналогичные (но более

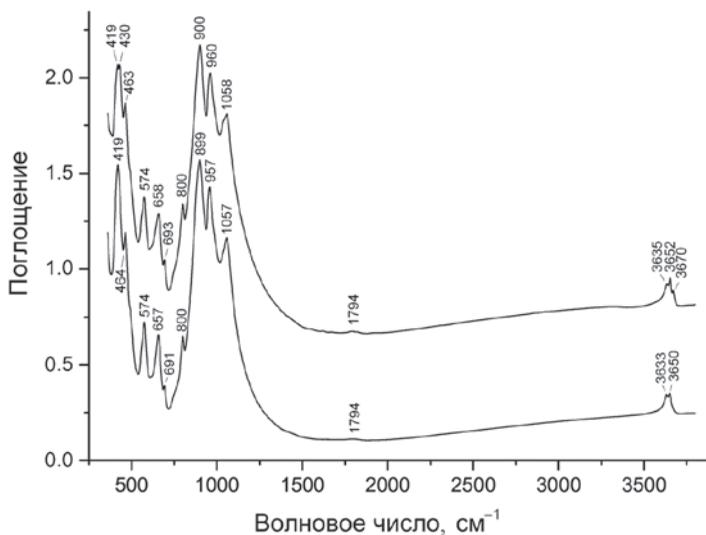


Рис. 4. ИК-спектры лобановита с г. Коашва, изученного в настоящей работе (верхняя кривая), и типичного лобановита с г. Кукисвумчорр, Хибинский массив (нижняя кривая).

Fig. 4. IR spectra of lobanovite from Koashva Mt. studied in this work (upper curve) and typical lobanovite from Kukisvumchorr Mt., Khibiny Massif (lower curve).

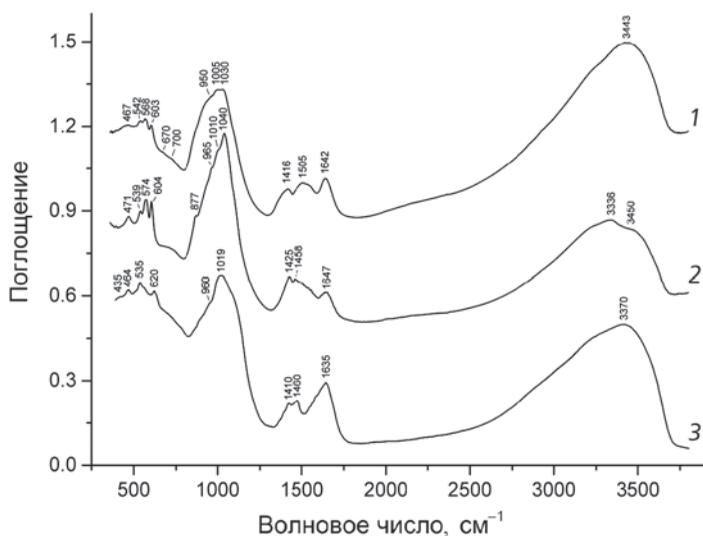


Рис. 5. ИК-спектры двух фрагментов полиминеральной псевдоморфозы по неустановленному минералу из ассоциации с лобановитом (1, 2) и карнасуртита-(Ce) из пегматита № 62 (гора Карнасурт, Ловозерский массив), где был впервые описан этот минерал (Семенов, 1972) (3).

Fig. 5. IR spectra of two fragments of the polymineral pseudomorph after an unidentified mineral associated with lobanovite (1, 2) and of karnasurtite-(Ce) from its type locality, pegmatite #62, Karnasurt Mt., Lovozero massif, Kola Peninsula (Semenov, 1972) (3).

слабые) полосы присутствуют в ИК-спектрах большинства других фрагментов этих псевдоморфоз. Остальные полосы в ИК-спектрах псевдоморфоз близки к соответствующим полосам карнасуртита и относятся к колебаниям молекул H_2O (в диапазонах 1630–1650 и ~ 3500 cm^{-1}), а также валентным (960–1040 cm^{-1}) и деформационным (ниже 700 cm^{-1}) колебаниям фосфатных и силикатных групп. В ИК-спектрах псевдоморфоз и карнасуртита в диапазоне 1400–1510 cm^{-1} присутствуют полосы валентных колебаний групп CO_3^{2-} , не принадлежащих апатиту.

Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурные исследования лобановита выполнены на монокристалльном рентгеновском дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S (MoK α -излучение). Параметры моноклинной элементарной ячейки: $a = 5.3329(1)$, $b = 23.1500(5)$, $c = 10.3844(2)$ Å, $\beta = 99.640(2)^\circ$, $V = 1263.92(4)$ Å³. Выбор пространственной группы (пр. гр.) для лобановита является дискуссионным (Ямнова, 2021; Ямнова, Аксенов, 2022) и связан с характером катионного упорядочения в октаэдрических позициях *НОН*-модуля. Так, кристаллическая структура может описываться пр. гр. $C2/m$ или $C2$, которые характеризуются одним набором систематических погасаний и не могут быть различены напрямую из дифракционных данных. Исходя из последних данных о кристаллической структуре лобановита (Sokolova et al., 2017b) и продукта его высокотемпературного преобразования (Zhitova et al., 2019), для дальнейшего уточнения нами была выбрана высокосимметричная пр. гр. $C2/m$ ($R_{int} = 2.1\%$). Характеристики кристалла и экспериментов приведены в табл. 3.

Из-за сложного химического состава и большого числа структурных позиций распределение катионов проводилось на основе кристаллохимических критериев

Таблица 3. Кристаллоструктурные данные, характеристика эксперимента и результаты уточнения структуры для лобановита**Table 3.** Crystal parameters, data collection and structure refinement details for lobanovite

Кристаллоструктурные данные	
Формула	$(\text{Na}_{1.90}\text{K}_{1.86}\text{Ca}_{0.18}\text{Ba}_{0.02})(\text{Fe}_{3.04}\text{Mg}_{1.89}\text{Mn}_{0.89}\text{Al}_{0.05}\text{Cr}_{0.01})$ $(\text{Ti}_{1.77}\text{Nb}_{0.05})\text{Si}_8\text{O}_{48}(\text{OH},\text{O})_6$
Формульная масса (г)	1194.7
Температура (К)	295.7
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$C2/m$
a (Å)	5.33290(10)
b (Å)	23.1500(5)
c (Å)	10.3844(2)
β (°)	99.640(2)
V (Å ³)	1263.92(4)
Z	2
D_x (г/см ³)	3.1391
Размеры кристалла (мм)	0.12 · 0.15 · 0.14
Форма кристалла	Зерно неправильной формы
Характеристика эксперимента	
Дифрактометр	Rigaku XtaLAB Synergy, HyPix detector
Излучение; λ , Å	MoK_α ; 0.71073
Коэффициент поглощения, μ (мм ⁻¹)	3.66
$F(000)$	1165
Өмин – өмакс (°); Пределы h, k, l	3.52–33.44; $-7 < h < 7$, $-35 < k < 32$, $-15 < l < 12$
Общее число отражений	10435
Число усредненных (N_2) / независимых (N_1) отражений	2239 / 1918
Критерий для отбора отражений	$I > 3\sigma(I)$
$R_{\text{уср}}$ (%) / R_1 (%)	2.1 / 1.85
Результаты уточнения	
Метод уточнения	МНК по F
Весовая схема	$1/(\sigma^2 F + 0.0016F^2)$
R_1 / wR_1 (%)	2.8 / 6.12
R_2 / wR_2 (%)	3.32 / 6.34
GOF	1.27
$\Delta\rho_{\text{макс}} / \Delta\rho_{\text{мин}}$ (eÅ ⁻³)	0.73 / -0.72

Таблица 4. Координаты и эквивалентные параметры смещений ($U_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$) атомов, кратность (Q) и состав позиций в кристаллической структуре лобановита

Table 4. Fractional site coordinates, equivalent displacement parameters ($U_{\text{eq}}, \text{\AA}^2$) of atoms and site multiplicities (Q) and composition for lobanovite

Позиция	x/a	y/b	z/c	Q	$U_{\text{экв}}$	Состав
A	$\frac{1}{2}$	0.1381(1)	0	4	0.0251(3)	$\text{K}_{0.93}\text{Ba}_{0.01}\square_{0.06}$
B	0	0	0	2	0.0125(5)	$\text{Na}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}$
M1	0	0	$\frac{1}{2}$	2	0.0131(5)	Na
M2	$\frac{1}{2}$	0.0742(1)	$\frac{1}{2}$	4	0.0058(1)	$\text{Mn}_{0.445}\text{Fe}^{2+}_{0.275}\text{Na}_{0.115}\text{Fe}^{3+}_{0.1}\text{Ca}_{0.065}$
M3	0	0.1449(1)	$\frac{1}{2}$	4	0.0080(2)	$\text{Fe}^{2+}_{0.525}\text{Mg}_{0.375}\text{Fe}^{3+}_{0.1}$
M4	$\frac{1}{2}$	0.2138(1)	$\frac{1}{2}$	4	0.0082(2)	$\text{Mg}_{0.57}\text{Fe}^{2+}_{0.33}\text{Fe}^{3+}_{0.1}$
Si1	0.0783(1)	0.2177(1)	0.2357(1)	8	0.0072(2)	Si
Si2	0.0755(1)	0.0855(1)	0.2290(1)	8	0.0077(2)	Si
D	0.5632(1)	0	0.2124(1)	4	0.0079(1)	$\text{Ti}_{0.885}\text{Fe}^{3+}_{0.09}\text{Nb}_{0.025}$
O1	0.3125(3)	0.2489(1)	0.1778(1)	8	0.0131(4)	O
O2	0.1291(3)	0.2177(1)	0.3929(2)	8	0.0097(4)	O
O3	0.2973(3)	0.0575(1)	0.1608(2)	8	0.0147(4)	O
O4	0.1390(3)	0.0818(1)	0.3865(1)	8	0.0110(4)	O
O5	0.5971(4)	0	0.3817(2)	4	0.0107(6)	O
O6	-0.1968(3)	0.0575(1)	0.1708(2)	8	0.0170(5)	O
O7	0.6344(3)	0.1473(1)	0.3970(2)	8	0.0122(5)	O
O8	0.0529(3)	0.1531(1)	0.1771(2)	8	0.0152(5)	O
X^p_D	$\frac{1}{2}$	0	0	2	0.012(4)	$\text{O}_{0.2}$

(средние расстояния катион – анион), а также с учетом рассеивающей способности каждой позиции (Hawthorne et al., 1995). Структура уточнена до итогового значения $R = 2.8\%$ в анизотропном приближении атомных смещений с использованием 1918 отражений с $I > 3\sigma(I)$ с помощью программы JANA2006 (Petříček et al., 2014). Окончательные координаты позиций, заселенности и параметры атомных смещений приведены в табл. 4, а основные межатомные расстояния – в табл. 5.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кристаллическая структура изученного лобановита в целом аналогична структуре образцов, описанных ранее (Ямнова, 2021), а уточненная кристаллохимическая формула имеет вид ($Z = 2$): $A(\text{K}_{0.93}\text{Ba}_{0.01}\square_{0.06})_2 B(\text{Na}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}) [M^1\text{Na} M^2(\text{Mn}_{0.445}\text{Fe}^{2+}_{0.275}\text{Na}_{0.115}\text{Fe}^{3+}_{0.1}\text{Ca}_{0.065})_2 M^3(\text{Fe}^{2+}_{0.525}\text{Mg}_{0.375}\text{Fe}^{3+}_{0.1})_2 M^4(\text{Mg}_{0.57}\text{Fe}^{2+}_{0.33}\text{Fe}^{3+}_{0.1})_2](\text{OH})_4 [D(\text{Ti}_{0.885}\text{Fe}^{3+}_{0.09}\text{Nb}_{0.025})\text{O}(\text{Si}_4\text{O}_{12})(\text{OH})_{0.1}]_2$, где квадратными скобками последовательно выделены основные ключевые фрагменты структуры – центральный октаэдрический O -слой и внешние гетерополиэдрические H -сетки (рис. 6). Таким образом, формула образца лобановита с горы Коашва с учетом распределения катионов по позициям и правила

Таблица 5. Избранные межатомные расстояния в структуре лобановита

Table 5. Selected bond lengths (Å) for lobanovite

Позиция		Расстояние	Позиция		Расстояние
<i>B</i>	O3	2.488×4	<i>D</i>	O3	1.954×2
<i>Среднее</i>		2.488		O5	1.736
<i>M1</i>	O4	2.412×4		O6	1.944×2
	O5	2.290×2		<i>X</i>	2.175
<i>Среднее</i>		2.371	<i>Среднее</i>		1.951
<i>M2</i>	O4	2.090×2	Si1	O1	1.640×2
	O5	2.222×2		O2	1.610
	O7	2.187×2		O8	1.611
<i>Среднее</i>		2.166	<i>Среднее</i>		1.625
<i>M3</i>	O2	2.193×2	Si2	O3	1.613
	O4	2.089×2		O4	1.616
	O7	2.062×2		O6	1.613
<i>Среднее</i>		2.115		O8	1.653
<i>M4</i>	O2	2.103×2	<i>Среднее</i>		1.624
	O2	2.117×2			
	O7	2.069×2			
<i>Среднее</i>		2.096			

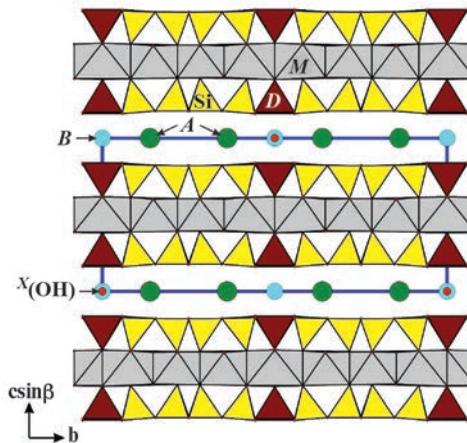


Рис. 6. Общий вид кристаллической структуры лобановита.

Fig. 6. General view of the crystal structure of lobanovite.

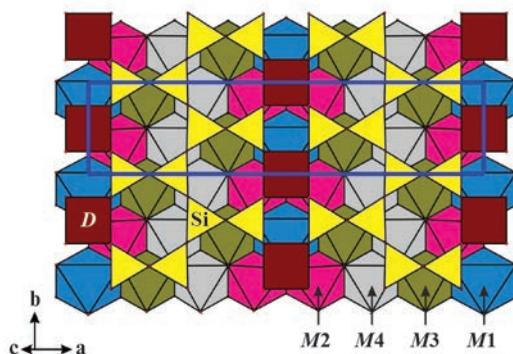


Рис. 7. Особенности строения трехслойного *HOH*-модуля в структуре лобановита.

Fig. 7. A three-layer *HOH* module in the structure of lobanovite.

50% будет иметь следующий вид: ${}^A(K)_2 {}^B(Na) [{}^{M1}Na {}^{M2}(Mn, Fe^{2+})_2 {}^{M3}(Fe^{2+})_2 {}^{M4}(Mg)_2 (OH)_4] [{}^D(Ti) O(Si_4O_{12})_2]_2$ или $K_2Na(Fe^{2+}, Mn)_4Mg_2Na \Sigma 7 Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4$, что несколько отличается от утвержденной идеализированной формулы. Отсутствие Mn в *M*-позициях утвержденной формулы, имеющей вид: $K_2Na(Fe^{2+}, Mg_2Na)Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4$, говорит, что это крайний член ряда. В реальных образцах лобановита практически всегда наблюдается небольшое количество Mn, замещающего Fe^{2+} .

В кристаллической структуре изученного лобановита в центральном октаэдрическом слое *HOH*-модуля (рис. 7) *M1*-позиция, характеризующаяся наибольшим средним расстоянием катион – анион ($\langle M1-O \rangle = 2.371 \text{ \AA}$), полностью заселена атомами натрия. По аналогии с другими изученными образцами лобановита, *M2*-позиция принята заселенной атомами марганца (0.445 атома на формульную единицу, а. ф.) и двухвалентного железа (0.375 а. ф.) с примесью натрия (0.115 а. ф.) и кальция (0.065 а. ф.). *M3*- и *M4*-позиции заселены атомами двухвалентного железа и магния (0.625 а. ф. железа и 0.375 а. ф. магния в *M3*-позиции; 0.57 а. ф. магния и 0.43 а. ф. железа в *M4*-позиции). Средние значения расстояний катион – анион в $M\phi_6$ -октаэдрах (где $\phi = O, OH$) соответствуют известной последовательности (Ямнова, 2021): $M1 > M2 > M3 > M4$ ($2.371 \text{ \AA} > 2.166 \text{ \AA} > 2.115 \text{ \AA} > 2.096 \text{ \AA}$ соответственно) и укладываются в диапазон расстояний $\Delta l_i \sim 0.3 \text{ \AA}$. Анионные \emptyset -позиции заселены OH-группами, что подтверждается данными ИК-спектроскопии.

В *L*-позиции внешних *H*-сеток *HOH*-модуля, заселенных *D*-катионами, помимо преобладающего титана (0.885 а. ф.), установлено также присутствие железа (0.090 а. ф.) и ниобия (0.025 а. ф.). На разностных синтезах нами был локализован пик электронной плотности, соответствующий \emptyset -позиции, которая заселена OH-группой (0.1 а. ф. кислорода), что свидетельствует о статистическом объединении соседних *HOH*-модулей через общие вершины $L\phi_6$ -октаэдров (по аналогии со структурными типами астрофиллита-1*T* и -2*M*) (рис. 8). В пространстве между *HOH*-модулями в *A*-позиции преобладает калий (0.93 а. ф.), а его недостаток частично компенсируется барием (0.01 а. ф.). В *B*-позиции преобладает натрий (0.95 а. ф.), а также установлена примесь кальция (0.05 а. ф.).

Интересной особенностью кристаллохимии изученного лобановита является присутствие примеси Nb в *L*-позиции, а также примесных Ba и Ca в пространстве между модулями, что ранее не отмечалось (Shi et al., 1998; Sokolova, Cámara, 2008; Sokolova et al., 20176; Zhitova et al., 2019).

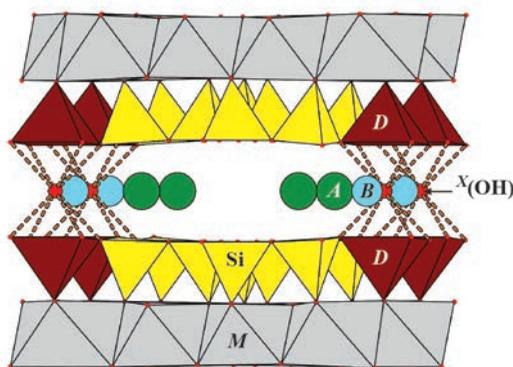


Рис. 8. Статистическое объединение соседних трехслойных *HOH*-модулей через общую *OH*-группу в структуре лобановита с г. Коашва.

Fig. 8. Statistical connection of neighboring three-layer *HOH* modules *via* a common *OH* group in lobanovite from Koashva Mt.

Рентгеноаморфные фазы 1 и 2, составляющие основную массу полиминеральных псевдоморфоз по неустановленному минералу в ассоциации с лобановитом, не имеют аналогов среди известных минеральных видов по химическому составу. Учитывая низкую подвижность Th, Ti, Nb и лантаноидов в отсутствие комплексообразователей (Вернадский, 1954; Ермолаева и др., 2007, 2008), можно предположить, что эти компоненты псевдоморфоз унаследованы от первичного минерала. В связи с этим важно отметить, что карнасуртит-(Ce), для которого сегодня принята формула $(\text{Ce, La, Th})(\text{Ti, Nb})(\text{Al, Fe}^{3+})(\text{Si, P})_2\text{O}_7(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Bask, 2014), – единственный среди известных минералов водный силикат, в составе которого одновременно присутствуют значительные количества Ce, Th и Ti. С карнасуртитом обсуждаемые псевдоморфозы сближают также присутствие P и Nb, высокое содержание воды, низкое содержание Na, рентгеноаморфность и сходство ИК-спектров (рис. 4). В составе ловозерского карнасуртита содержание железа незначительно (около 1.1 мас.% Fe_2O_3 в образце с горы Малый Пункаруайв и около 3.5 мас.% Fe_2O_3 в образце с горы Карнасурт (Семенов, 1972)), а алюминий (компонент, не характерный для подавляющего большинства титаносиликатов из аплитовых пород) мог быть привнесен на стадии низкотемпературного преобразования первичного минерала или относиться к примеси гиббсита, который присутствует в ассоциации с карнасуртитом.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе изучены особенности кристаллохимии лобановита из пегматита на горе Коашва в юго-восточной части Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров). В целом, этот образец по химическому составу близок к изученным ранее, но отличается особенностями распределения катионов по позициям. Так, в *L*-позиции, наряду с титаном, впервые установлена примесь железа и ниобия. В межпакетном пространстве выявлено частичное замещение катионов калия и натрия на барий и кальций соответственно, что не отмечалось в предыдущих публикациях. Присутствие в структуре Θ -позиции содержащей *OH*-группы (заселенность 0.1) свидетельствует о статистическом объединении соседних *HOH*-модулей через общие вершины $L\text{F}_6$ -октаэдров (по аналогии со структурным типом астрофиллита).

БЛАГОДАРНОСТИ

Первичная диагностика минералов и их ИК-спектроскопическое исследование выполнены в соответствии с темой Государственного задания, номер государственного учета АААА-А19-119092390076-7. Рентгеноструктурный и кристаллохимический анализ выполнен при финансовой поддержке гранта РФФ № 20-77-10065-П. Микроанализ и микрофото образцов выполнены в соответствии с темой НИР ИЭМ РАН FMUF-2022-0002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аксенов С.М., Чаркин Д.О., Банару А.М., Банару Д.А., Волков С.Н., Дейнеко Д.В., Кузнецов А.Н., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Шкурский Б.Б., Ямнова Н.А. Модулярность, политипия и сложность кристаллических структур неорганических соединений (обзор) // Журнал структурной химии. **2023**. Т. 64. № 10. Статья 117102 (С. 1–238).

Аксенов С.М., Ямнова Н.А., Чуканов Н.В., Кабанова Н.А., Кобелева Е.А., Дейнеко Д.В., Кривовичев С.В. Теоретический анализ путей миграции катионов в микропористых гетерофиллосиликатах со структурами астрофиллитового и вебленитового типов // Журнал структурной химии. **2022**. Т. 63. № 2. С. 224.

Бонштедт Э.М. Астрофиллит // Минералы Хибинских и Ловозерских тундр / под ред. акад. А.Е. Ферсмана, проф. Н.А. Смольянинова и Э.М. Бонштедт. М., Л.: Изд-во АН СССР, **1937**. С. 328–343.

Вернадский В.И. Избранные сочинения. М.: Изд-во АН СССР, **1954**. Т. 1. 696 с.

Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Пеков И.В., Шлюкова З.В. Минералообразование с участием битуминозных веществ в пегматитах Хибинского массива: новые данные // Новые данные о минералах. **2007**. Т. 42. С. 33–42.

Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Пеков И.В., Козарко Л.Н. Геохимическая и генетическая роль органических веществ в постмагматических дифференциатах щелочных массивов // ЗРМО. **2008**. Ч. 137. № 5. С. 17–33.

Звягин Б.Б., Врублевская З.В. Политипные модификации астрофиллита // Кристаллография. **1976**. Т. 21. № 5. С. 949–954.

Костылева-Лабунцова Е.Е., Боруцкий Б.Е., Соколова М.Н., Шлюкова З.В., Дорфман М.Д., Дудкин О.Б., Козырева Л.В. Минералогия Хибинского массива. Т. 2. М.: Наука, **1978**. 586 с.

Пэн Чжи-чжун, Ма Чжэ-шэн. Открытие новотипного ленточного кремне-кислородного радикала – кристалло-структурный анализ астрофиллита // Scientifica Sinica. Т. 12. № 2. **1963**. С. 272–276 (на русском языке).

Расцветаева Р.К., Аксенов С.М. Кристаллохимия силикатов с трехслойными TOT- и НОН-модулями слоистого, ленточного и смешанного типа // Кристаллография. **2011**. Т. 56. № 6. С. 975–1000.

Семенов Е.И. Литиевые и другие слюды и гидрослюды в щелочных пегматитах Кольского полуострова // Тр. Мин. музея АН СССР. **1959**. Вып. 9. С. 107–137.

Семенов Е.И. Минералогия Ловозерского щелочного массива. М.: Наука, **1972**. 307 с.

Хомяков А.П. Минералогия ультраагпаитовых щелочных пород. М.: Наука, **1990**. 196 с.

Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П. Минералы хибинского массива. М.: Изд. «Земля», **1999**. 326 с.

Ямнова Н.А. Кристаллохимия новых природных и синтетических соединений с гетерополиэдрическими комплексами. М.: ГЕОС, **2021**. 376 с.

Ямнова Н.А., Аксенов С.М. Новые данные о минералах надгруппы астрофиллита // Кристаллография. **2022**. Т. 67. № 4. С. 153–169.

Ямнова Н.А., Пушаровский Д.Ю., Егоров-Тисменко Ю.К., Ши Ниченг, Ма Чжэ-шен, Ли Гуоу, Е Даньян. Новые данные о кристаллохимии минералов группы астрофиллита // Вестник МГУ. Сер. 5. Геология. **2002**. Т. 57. № 4. С. 84–86.

**Lobanovite from the Koashva Mountain in the Kibiny Massif (Kola Peninsula):
Crystal-Chemical Features, IR-Spectroscopy and Mineral Assemblage**

**Ilyin G.S., Chukanov N.V., Lisitsin D.V., Varlamov D.A., Vaitieva Yu.A., Britvin S.N.,
Pekov I.V., Aksenov S.M.**

¹Laboratory of the Arctic mineralogy and material engineering, Kola Scientific Center RAS, Apatity, Russia

²Center of problems of chemical physics and medical chemistry RAS, Chernogolovka, Russia

³«Gem-stones Museum», Moscow, Russia

⁴Institute of experimental mineralogy, named after D.S. Korzhinsky, Chernogolovka, Russia

⁵Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia

⁶Geological Institute Kola Scientific Center RAS, Apatity, Russia

⁷Moscow State University, Saint-Petersburg, Russia

*e-mail: aks.crys@gmail.com

Lobanovite from the Koashva mountain in the Kibiny massif (Kola Peninsula) has been studied by methods of X-ray-spectral microanalysis, monocrystal X-ray diffractometry and IR-spectroscopy. Parameters of the lobanovite monoclinic unit cell: $a = 5.3329(1)$, $b = 23.1500(5)$, $c = 10.3844(2)$ Å, $\beta = 99.640(2)^\circ$, $V = 1263.92(4)$ Å³; space group $C2/m$; crystal structure was refined to $R = 2.8\%$ with use of 1918 reflections with $I > 3\sigma(I)$.

Crystal-chemical formula is as following ($Z = 2$): ${}^A(K_{0.93}Ba_{0.01}Ca_{0.06})_2 {}^B(Na_{0.95}Ca_{0.05}) [{}^{M1}Na {}^{M2}(Mn_{0.445}Fe^{2+}_{0.275}Na_{0.115}Fe^{3+}_{0.1}Ca_{0.065})_2 {}^{M3}(Fe^{2+}_{0.525}Mg_{0.375}Fe^{3+}_{0.1})_2 {}^{M4}(Mg_{0.57}Fe^{2+}_{0.33}Fe^{3+}_{0.1})_2 (OH)_4] [{}^P(Ti_{0.885}Fe^{3+}_{0.09}Nb_{0.025})O(Si_4O_{12})(OH)_{0.1}]_2$. In general, the studied sample of lobanovite is close to previously described ones, but it characterized by supplementary splitting in several bands if IR-spectrum. In D -position, together with titanium, there were for the first time revealed admixtures of iron and niobium, and in the inter-packet space – the partial replacement of sodium and potassium cations by barium and calcium. These facts were not mentioned in earlier publications. The article displays also some chemical and IR-spectroscopic data about β -ray-amorphous karnasurtite-like silicate and a rare-earths phosphate associated with lobanovite.

Keywords: Kibiny alkaline massif, lobanovite, astrophyllite super-group, magnesioastrophyllite, crystal structure, IR-spectroscopy

REFERENCES

- Aksenov S.M., Charkin D.O., Banaru A.M., Banaru D.A., Volkov S.N., Deyneko D.V., Kuznetsov A.N., Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Shkurskii B.B., Yamnova N.A. Modularity, polytypism, topology, and complexity of crystal structures of inorganic compounds (review). *J. Struct. Chem.* **2023**. Vol. 64. N 10. P. 1797–2028.
- Aksenov S.M., Yamnova N.A., Chukanov N.V., Kabanova N.A., Kobeleva E.A., Deineko D.V., Krivovichev S.V. Theoretical analysis of cation migration pathways in microporous heterophyllosilicates with astrophyllite and webenite structures. *J. Struct. Chem.* **2022**. Vol. 63. N 2. P. 224 (in Russian).
- Back M.E. Fleischer's Glossary of Mineral Species. Tucson: The Mineralogical Record Inc., **2014**. 420 p.
- Bonstedt E.M. Astrophyllite. In: *Minerals of the Khibiny and Lovozero Tundras*. Moscow, USSR Acad. Sci., **1937**. P. 328–343 (in Russian).
- Chukanov N.V. Infrared spectra of mineral species: Extended library. Dordrecht–Heidelberg–New York–London: Springer-Verlag GmbH, **2014**. 1716 pp.
- Ermolaeva V.N., Chukanov N.V., Pekov I.V., Shlyukova Z.V. New data on mineral assemblages with bituminous matter in pegmatites of the Khibiny massif. *New Data on Minerals*. **2007**. Vol. 42. P. 33–42 (in Russian).
- Ermolaeva V.N., Chukanov N.V., Pekov I.V., Kogarko L.N. The geochemical and genetic role of organic substances in postmagmatic derivatives of alkaline plutons. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. Vol. 137. N 5. P. 17–33 (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits*. **2009**. Vol. 51. N 7. P. 513–524).
- Hawthorne F.C., Ungaretti L., Oberti R. Site populations in minerals: Terminology and presentation of results of crystal-structure refinement. *Canad. Miner.* **1995**. Vol. 33. P. 907–911.
- Khomyakov A.P. Mineralogy of Hyperagpaite Alkaline Rocks. Oxford: Clarendon Press, **1995**. 223 p.
- Kostyleva-Labuntsova E.E., Borutsky B.E., Sokolova M.N., Shlyukova Z.V., Dorfman M.D., Dudkin O.B., Kozyreva L.V. Mineralogy of the Khibiny massif, vol. 2. Moscow: Nauka, **1978**. 586 p.
- Pekov I.V. Minerals First Discovered on the Territory of the Former Soviet Union. Moscow: Ocean Pictures Ltd, **1998**. 369 p.
- Peng C.C., Ma C.S. The discovery of a new type of Si-O chain radical – X-ray analysis of astrophyllite. *Scientia Sinica*. **1963**. Vol.12. P. 272–276 (in Russian).

- Petříček V., Dušek M., Palatinus L.* Crystallographic computing system JANA2006: General features. *Z. Krist.* **2014**. Vol. 229. N 5. P. 345–352.
- Piilonen P.C., McDonald A.M., Lalonde A.E.* Insights into astrophyllite-group minerals. II. Crystal chemistry. *Canad. Miner.* **2003**. Vol. 41. P. 27–54.
- Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M.* Crystal Chemistry of Silicates with Three-Layer TOT and HOH Modules of Layered, Chainlike, and Mixed Types. *Cryst. Rep.* **2011**. Vol. 56. N 6. P. 910–934.
- Semenov E.I.* Lithian and other micas and hydro-micas in alkaline pegmatites of Kola Peninsula. *Proc. Miner. Museum. USSR Acad. Sci.* **1959**. 9. P. 107–137 (in Russian).
- Semenov E.I.* The mineralogy of the Lovozero alkaline massif. Moscow: Nauka, **1972**. 307 p. (in Russian).
- Shi N., Ma Z., Li G., Yamnova N.A., Pushcharovsky D.Yu.* Structure refinement of monoclinic astrophyllite. *Acta Cryst. B.* **1998**. Vol. 54. P. 109–114.
- Sokolova E., Cámara F.* Re-investigation of the crystal structure of magnesium astrophyllite. *Eur. J. Miner.* **2008**. Vol. 20. P. 253–260.
- Sokolova E., Cámara F., Hawthorne F.C., Ciriotti M.E.* The astrophyllite supergroup: nomenclature and classification. *Miner. Mag.* **2017a**. Vol. 81. P. 143–153.
- Sokolova E., Cámara F., Hawthorne F.C., Semenov E.I., Ciriotti M.E.* Lobanovite, $K_2Na(Fe^{2+}_4Mg_2Na)Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4$, a new mineral of the astrophyllite supergroup and its relation to magnesiastrophyllite. *Miner. Mag.* **2017b**. Vol. 81. P. 175–181.
- Vernadsky V.I.* Selected works in five volumes. Moscow: Publ. House USSR Acad. Sci. **1954**. Vol. 1. 696 p. (in Russian).
- Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Ya.A., Men'shikov Yu.P.* Khibiny. Apatity: Laplandia Minerals, **2005**. 463 p.
- Yamnova N.A.* Crystal chemistry of new natural and synthetic compounds with heteropolyhedral complexes. Moscow: GEOS, **2021**. 376 p. (in Russian).
- Yamnova, N.A., Aksenov, S.M.* New data on minerals of the astrophyllite supergroup. *Crystallography*. **2022**. Vol. 67. N 4. P. 153–169 (in Russian).
- Yamnova N.A., Pushcharovskii D.Yu., Egorov-Tismenko Yu.K., Shi Nicheng, Ma Zhe-sheng, Li Guou, Ye Danyang.* New data on the crystal chemistry of astrophyllite group minerals. *Bull. Moscow State University. Ser. 5. Geology.* **2002**. Vol. 57. N 4. P. 84–86 (in Russian).
- Zhitova E.S., Zolotarev A.A., Hawthorne F.C., Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Goncharov A.G.* High-temperature Fe oxidation coupled with redistribution of framework cations in lobanovite, $K_2Na(Fe^{2+}_4Mg_2Na)Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4$ – the first titanosilicate case. *Acta Cryst. B.* **2019**. Vol. 75. P. 578–590.
- Zvyagin B.B., Vrublevskaya Z.V.* Polytype modifications of astrophyllite. *Crystallography*. **1976**. Vol. 21. N 5. P. 949–954 (in Russian).

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КАССИТА, ЛУКАСИТА-(СЕ),
ЛАНТАНОВОГО АНАЛОГА ЛУКАСИТА И КАФЕТИТА

© 2024 Д. чл. М. Ю. Сидоров*, д. чл. А. А. Компанченко, Е. Н. Фомина,
Е. Н. Козлов, д. чл. В. Н. Яковенчук

*Геологический институт Кольского научного центра РАН,
ул. Ферсмана, 14, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия
e-mail: m.sidorov@ksc.ru

Поступила в редакцию: 06.12.2023 г.
После доработки: 25.12.2023 г.
Принята к публикации: 14.02.2024 г.

Рамановские спектры лукасита-(Се), лантанового аналога лукасита, кассита и кафетита значительно различаются между собой. Наибольшие отличия проявляются в положении полос, связанных с симметричными $\nu_1(\text{Ti-O})$ и несимметричными $\nu_3(\text{O-Ti-O})$ валентными колебаниями, а также в положении полос, определяемых несимметричными деформационными колебаниями $\nu_4(\text{transTiO}_6)$ и несимметричными $\nu_3(\text{O-Ti-O})$ валентными колебаниями. Рамановские спектры лукасита-(Се) и лантанового аналога лукасита публикуются впервые. Приведенные данные могут быть полезными при проведении диагностики минералов группы кассита, а также кафетита методом рамановской спектроскопии.

Ключевые слова: рамановская спектроскопия, кассит, лукасит-(Се), кафетит, Кольская щелочная провинция

DOI: 10.31857/S0869605524020061, EDN: RMPGEG

ВВЕДЕНИЕ

Минералы группы кассита (кассит $\text{Ca}[\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2]$ и лукасит-(Се) $\text{Ce}[\text{Ti}_2\text{O}_5(\text{OH})]$), а также полиморфная модификация кассита – кафетит $\text{Ca}[\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}]$ являются вторичными минералами, которые развиваются по более ранним титансодержащим минералам, прежде всего перовскиту, а также они изредка встречаются в поздних гидротермальных образованиях в щелочно-ультраосновных комплексах. В последнее время условия образования кассита и кафетита активно изучаются (Martins et al., 2014; Xu et al., 2018), в том числе экспериментальными методами, поскольку присутствие этих минералов в измененных породах позволяет оценить условия поздней гидротермальной переработки перовскита, в частности, активность водного и углекислотного флюидов. В связи с этим появляется необходимость в экспрессной диагностике лукасита-(Се), кассита и кафетита, для чего лучше всего подходит метод рамановской спектроскопии (спектроскопии комбинационного рассеяния света), позволяющий при использовании соответствующего оборудования изучать очень небольшие по размеру обособления минералов.

Для уверенной диагностики минералов методом рамановской спектроскопии необходимо сравнение зарегистрированных спектров минералов с их эталонными

спектрами. Обращение к известной базе данных рамановских спектров минералов RRUFF (<https://rruff.info>, дата обращения – октябрь 2023 г.) показало отсутствие в ней спектров лукасита-(Ce) и кассита. Более того, в широко используемом для идентификации и анализа рамановских спектров минералов программном комплексе CrystalSleuth (https://rruff.info/about/about_software.php) рамановские спектры кассита (спектр R070670) и кафетита (спектр R060872) оказались очень похожими друг на друга, в то время как, согласно литературным источникам, спектры этих минералов отличаются. Рамановские спектры кассита и кафетита приведены в наиболее полном на сегодняшний день сборнике по инфракрасным и рамановским спектрам минералов (Chukanov and Vígasina, 2020), но представительного спектра лукасита-(Ce) в литературных источниках мы не обнаружили. В настоящей работе впервые представлены обобщенные результаты рамановской спектроскопии образцов лукасита-(Ce), лантанового аналога лукасита, кассита и кафетита из коллекции Музея геологии и минералогии им. И.В. Белькова (Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты), отобранных из различных массивов Кольской щелочной провинции.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы лукасита-(Ce) (ГИМ 6572, Хибинский массив, Коашвинский карьер, рис. 1, *a*), кассита (ГИМ 7973, Африкандский массив, рис. 1, *c*), кафетита (ГИМ 5560, Хибинский массив, рис. 1, *d*) предоставлены для исследования Музеем геологии и минералогии им. И.В. Белькова (Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты). Несколько кристаллов и обломков кристаллов этих минералов были залиты эпоксидной смолой и отполированы для уточнения химического состава методом рентгеноспектрального анализа и регистрации рамановских спектров.

Лантановый аналог лукасита обнаружен в образце, отобранном из кимберлитовой трубки Ермаковская-7, расположенной на Беломорском побережье Кольского региона (прозрачно-полированный шлиф ERM-5, рис. 1, *b*). Лантановый аналог лукасита характеризуется преобладанием лантана над церием, при этом его рамановские спектры очень похожи на спектры лукасита-(Ce) и значительно отличаются от спектров диморфного с ним эшинита и от спектра ниобозешинита-(Ce) (R080045 в базе данных RRUFF.info).

Рамановские спектры изучаемых минералов регистрировались в неориентированных образцах на рамановском спектрометре EnSpectr R532 (производство ООО «Спектр-М», ИФТТ РАН, г. Черноголовка, Россия), совмещенном с оптическим микроскопом Olympus BX-43 в Горном институте ФИЦ КНЦ РАН (Апатиты). Мощность лазера (длина волны 532 нм) составляла 18 мВт, спектральное разрешение – 5–8 см⁻¹, объектив микроскопа – 20x (NA 0,4), время экспозиции – 500 миллисекунд, число повторений – 20, ошибка определения величины рамановского сдвига не превышала ±1 см⁻¹, диаметр лазерного луча около 2 мкм. Для диагностики лукасита-(Ce) и его лантансодержащего аналога из кимберлитов применялся метод рентгеноспектрального анализа, который проводился в ресурсном центре Санкт-Петербургского государственного университета "Геомодель" на электронном микроскопе Hitachi S-3400N с ЭДС-приставкой AzTec Energy 350 (аналитик Н.С. Власенко). Химические составы кассита, кафетита и лукасита-(Ce) из коллекции Музея геологии и минералогии им. И.В. Белькова определялись на электронном микроскопе ZEISS EVO 25 с ЭДС-приставкой Ultim MAX 100 Silicon Drift Detectors (SDD) в Центре коллективного пользования Кольского научного центра РАН.

При обработке рамановских спектров (приведении к базовой линии, нормализации, сглаживании и поиске максимальных значений частот рамановских полос) использовалась программа Fityk 1.3.1 (Wojdyr, 2010).

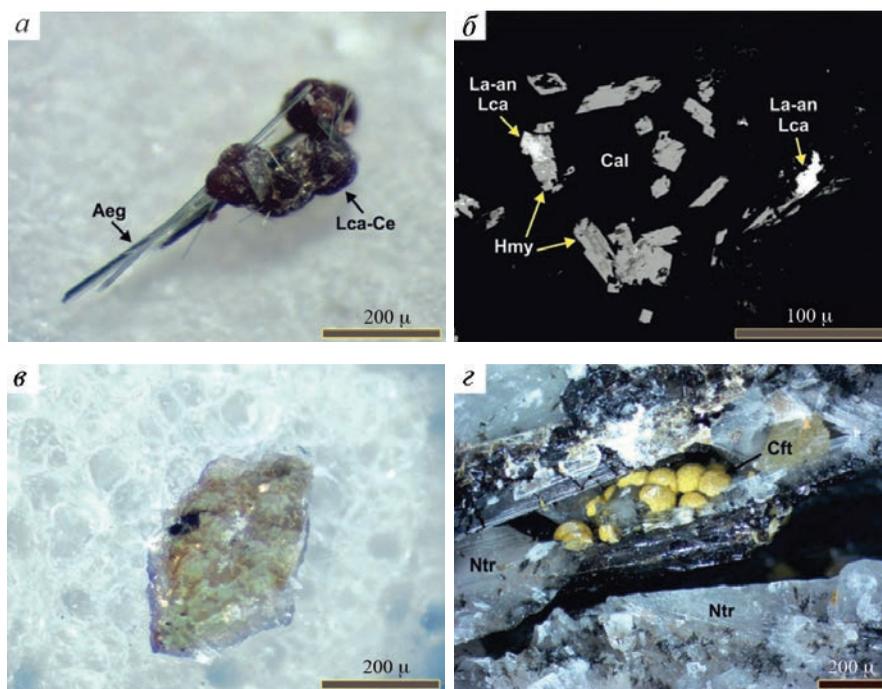


Рис. 1. Лукасит-(Ce), лантановый аналог лукаСИТА, кассит и кафетит. (а) – фотография образца лукаСИТА-(Ce) (ГИМ 6572); (б) – лантановый аналог лукаСИТА из кимберлита (ERM-5), изображение в обратно-рассеянных электронах (BSE); (в) – фотография образца кассита; (ГИМ 7973); (г) – фотография образца кафетита (ГИМ 5560). Lca-Ce – лукаСИТ-(Ce), Aeg – эгирин, La-an Lca – лантановый аналог лукаСИТА, Hmy – генримейерит, Cal – кальцит, Cft – кафетит, Ntr – натролит.

Fig. 1. Lucasite-(Ce), La analogue of lucasite, kassite, and cafetite. (a) – lucasite-(Ce) sample (GIM 6572); (b) – La analogue of lucasite from kimberlite (ERM-5), back-scattered electron image; (в) – kassite sample (GIM 7973); (г) – cafetite sample (GIM 5560). Lca-Ce – lucasite-(Ce), Aeg – aegirine, La-an Lca – La analogue of lucasite, Hmy – henrymeyerite, Cal – calcite, Cft – cafetite, Ntr – natrolite.

ОСОБЕННОСТИ КАССИТА, ЛУКАСИТА-(СЕ), КАФЕТИТА И ЛАНТАНОВОГО АНАЛОГА ЛУКАСИТА

Кассит ($\text{CaTi}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$) и лукаСИТ-(Ce) ($\text{CeTi}_2\text{O}_5(\text{OH})$) относятся к классу оксидов, включены в подкласс оксидов с крупными и среднеразмерными катионами и характеризуются моноклинной сингонией. Основой кристаллической структуры кассита (пространственная группа $P2_1/a$) являются слои гиббситоподобных гексагональных колец, сложенных октаэдрами $\text{Ti}(\text{O},\text{OH})_6$ с общими ребрами, в которых атомы кальция зажаты между парами противоположных колец и смещены от их центра вдоль плоскости $[010]$ (Grey et al., 2004; Пеков и др., 2004). У лукаСИТА-(Ce) (пространственная группа $I2/a$) выявлен такой же тип кристаллической структуры (Nickel et al., 1987), только место атомов кальция занимают атомы редкоземельных элементов с преобладанием церия, благодаря чему кассит и лукаСИТ-(Ce) в систематике Международной минералогической ассоциации объединены в одну группу (Strunz and Nickel, 2002). Лантановый аналог лукаСИТА ($\text{La}[\text{Ti}_2\text{O}_5(\text{OH})$) отличается преобладанием лантана над церием, а его рамановские спектры очень похожи на таковые лукаСИТА-(Ce), что позволяет сделать вывод о близком сходстве кристаллических структур

Таблица 1. Химические составы кассита, кафетита, лукасита-(Ce) и лантанового аналога лукасита**Table 1.** Chemical compositions of kassite, cafetite, lucasite-(Ce), and La analogue of lucasite

	Кассит ГИМ 7973		Кафетит ГИМ 5560		Лукасит-(Ce) ГИМ 6572		Лантановый аналог лукасита	
	Av. (n = 9)*	± σ**	Av. (n = 10)	± σ	Av. (n = 12)	± σ	Av. (n = 5)	± σ
TiO ₂	67.09	0.29	63.71	0.82	37.07	0.76	45.50	1.55
CaO	22.78	0.56	19.33	0.86	1.69	0.17	3.97	1.23
Ce ₂ O ₃	—	—	—	—	20.39	0.66	8.71	1.63
La ₂ O ₃	—	—	—	—	12.90	0.34	38.17	5.34
Al ₂ O ₃	0.31	0.20	0.08	0.03	—	—	—	—
Nb ₂ O ₅	0.09	0.04	2.85	0.07	16.58	0.74	—	—
V ₂ O ₅	—	—	0.72	0.24	—	—	—	—
FeO	0.51	0.20	0.91	0.06	0.62	0.07	1.46	0.97
MgO	0.36	0.20	—	—	—	—	—	—
MnO	0.86	0.56	—	—	—	—	0.26	0.11
SiO ₂	0.04	0.00	0.20	0.05	0.68	0.29	0.44	0.03
Na ₂ O	—	—	1.91	0.23	—	—	—	—
K ₂ O	—	—	0.21	0.04	0.07	0.01	—	—
SrO	—	—	0.25	0.14	1.60	0.25	—	—
BaO	—	—	1.48	0.05	—	—	—	—
Pr ₂ O ₃	—	—	—	—	1.13	0.53	—	—
Nd ₂ O ₃	—	—	—	—	3.78	0.12	—	—
Сумма	91.83	0.28	90.11	0.94	96.47	1.14	97.50	0.45
H ₂ O***	7.68	0.03	11.31	0.11	2.67	0.03	2.84	0.09
Сумма	99.51	0.31	101.46	1.01	99.13	1.16	100.34	0.42
Коэффициенты в формулах (расчет на 3 катиона)								
Ti ⁴⁺	1.970	0.009	1.906	0.012	1.568	0.026	1.809	0.045
Ca ²⁺	0.953	0.024	0.824	0.034	0.102	0.010	0.223	0.063
Ce ³⁺	—	—	—	—	0.420	0.014	0.168	0.026
La ³⁺	—	—	—	—	0.268	0.007	0.747	0.125
Al ³⁺	0.014	0.009	0.004	0.001	—	—	—	—
Nb ⁵⁺	0.002	0.001	0.051	0.002	0.422	0.021	0.000	0.000
V ⁵⁺	—	—	0.019	0.006	—	—	—	—
Fe ²⁺	0.017	0.007	0.030	0.002	0.029	0.003	0.062	0.041
Mg ²⁺	0.021	0.012	—	—	—	—	—	—
Mn ²⁺	0.025	0.020	—	—	—	—	0.012	0.005
Si ⁴⁺	0.040	0.000	0.008	0.002	0.038	0.016	0.023	0.001
Na ⁺	—	—	0.147	0.018	—	—	—	—

Таблица 1. Окончание

	Кассит ГИМ 7973		Кафетит ГИМ 5560		Лукасит-(Се) ГИМ 6572		Лантановый аналог лукасиита	
	Av. (n = 9)*	$\pm \sigma^{**}$	Av. (n = 10)	$\pm \sigma$	Av. (n = 12)	$\pm \sigma$	Av. (n = 5)	$\pm \sigma$
K ⁺	–	–	0.011	0.002	0.005	0.001	–	–
Sr ²⁺	–	–	0.006	0.003	0.052	0.008	–	–
Ba ²⁺			0.023	0.001	–	–	–	–
Pt ³⁺	–	–	–	–	0.023	0.011	–	–
Nd ³⁺	–	–	–	–	0.076	0.002	–	–
Сумма	3.000	0.000	3.000	0.000	3.000	0.000	3.000	0.000
ОН-***	2.000	0.000	1.500	0.000	1.000	0.000	1.000	0.000

Примечание. * – Усредненные значения, в скобках приведено количество анализов. ** – Среднеквадратичное отклонение. *** – Массовые проценты H₂O и коэффициенты в формулах рассчитаны по стехиометрии. – ниже предела определения

этих минералов. Кафетит по своему химическому составу идентичен касситу, но имеет иную кристаллическую структуру (пространственная группа $P2_1/b$) (Krivovichev et al., 2003). Химические составы исследованных лукасиита-(Се), лантанового аналога лукасиита, кассита и кафетита приведены в табл. 1.

Кассит и **кафетит** впервые были найдены в Африканском щелочно-ультраосновном массиве (Кольский регион) в гидротермально измененных перовскитовых рудах (Кухаренко и др., 1959, 1965). В дальнейшем кассит был выявлен в еще нескольких месторождениях (подробнее см.: Пеков и др., 2004), а также как поздний минерал, замещающий перовскит в кимберлитах и карбонатитах (Martins et al., 2014; Xu et al., 2018). Кафетит, часто в одной ассоциации с касситом, обнаружен в измененных кимберлитах и карбонатитах, а кроме того, он изредка встречается в гидротермальных образованиях в щелочно-ультраосновных комплексах, например, в Хибинском массиве (Яковенчук и др., 1999). **Лукасит-(Се)** впервые был найден в оливиновых лампроитовых туфах Аргайла (Западная Австралия) (Nickel et al., 1987), позднее последовали находки этого минерала в гидротермальных образованиях Хибинского массива (Pekov and Nikolaev, 2013), в айлликитах Норвегии (Zozulya et al., 2020), в измененных фоскоритах комплекса Бонга (Ангола, Amores-Casals et al., 2019). **Лантановый аналог лукасиита** найден нами в породах кимберлитовой трубки Ермаковская-7 в виде пластинчатых кристаллов размером до 40 мкм, образующих сростания с пиррофанитом, магнетитом и апатитом, а также как фаза, замещающая генримейерит. Следует отметить, что возможный лантановый аналог лукасиита ранее был выявлен в щелочном комплексе Пилансберг, Южная Африка (Mitchell and Liferovich, 2004), однако на настоящий момент этот минерал не входит в список утвержденных минералов Международной минералогической ассоциации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе эксперимента по регистрации рамановских спектров все исследуемые минералы не были повреждены лазерным лучом, и при регистрации нескольких спектров в одной точке интенсивность и положение полос не изменялись. Наибольшее количество рамановских полос проявлено в спектрах кассита (14; рис. 2) и кафетита (13; рис. 3, а), в то время как в спектрах лукасиита-(Се) и лантанового

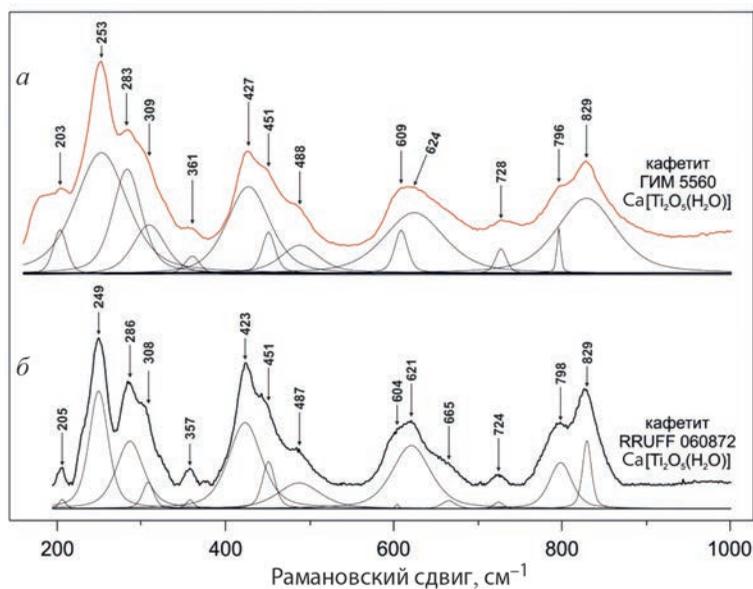


Рис. 2. Рамановские спектры кафетита.

(а) – кафетит (ГИМ 5560), (б) – кафетит (RRUFF 060872).

Fig. 2. Raman spectra of cafetite. (a) – cafetite (GIM 5560); (b) – cafetite (RRUFF 060872).

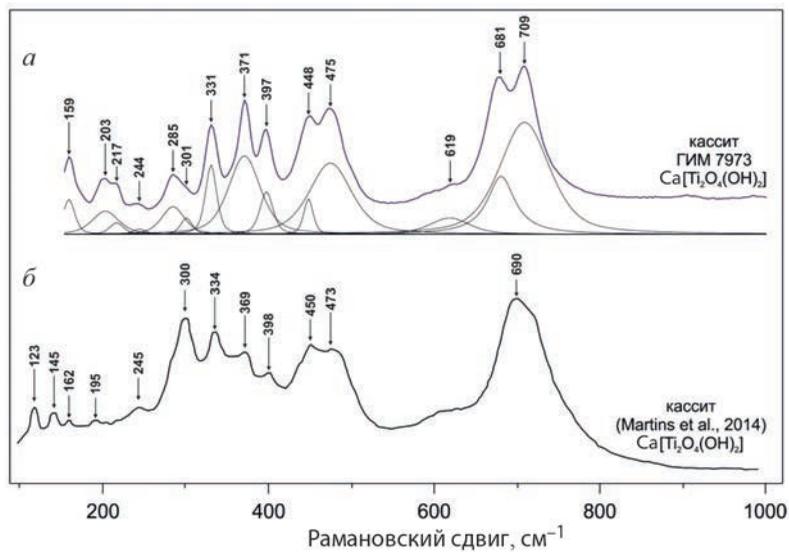


Рис. 3. Рамановские спектры кассита.

(а) – кассит (ГИМ 7973); (б) – кассит (Martins et al., 2014). Для спектра кассита (б) разложение на пики не проводилось из-за отсутствия в приведенном источнике первичных данных.

Fig. 3. Raman spectra of kassite. (a) – kassite (GIM 7973); (b) – kassite (Martins et al., 2014).

The spectrum of kassite (b) was not decomposed due to the lack of primary raman data in the given source.

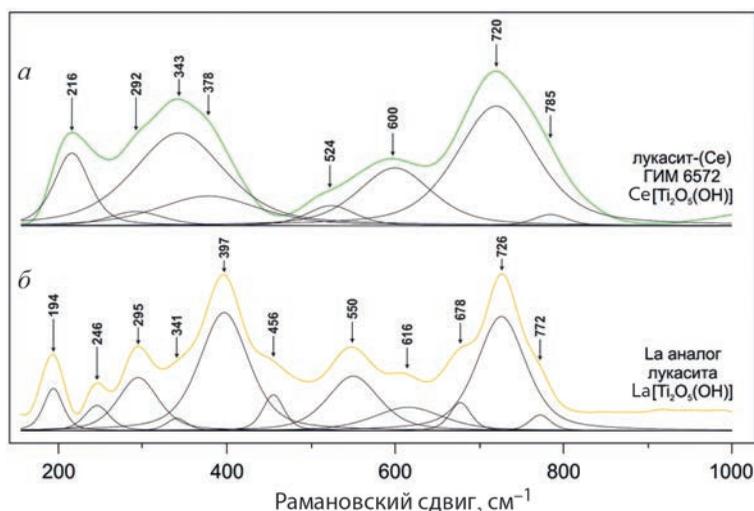


Рис. 4. Рамановские спектры лускаита-(Ce) и лантанового аналога лускаита.

(а) – лускаит-(Ce) (ГИМ 6572); (б) – лантановый аналог лускаита.

Fig. 4. Raman spectra of lucasite-(Ce) and La analogue of lucasite.

(а) – lucasite-(Ce) (GIM 6572); (б) – La analogue of lucasite.

аналога лускаита было зарегистрировано по 8 и 11 рамановских полос соответственно (рис. 4). На приведенных спектрах кассита и кафетита большая часть полос хорошо выражена и варьирует по интенсивности. На спектрах лускаита-(Ce) и лантанового аналога лускаита полосы более широкие, и многие из них являются «плечевыми» (в англоязычной литературе “shoulder”), т. е. не образуют собственных пиков. Значения пиков рамановских полос и их интенсивности для зарегистрированных в нашем исследовании спектров и спектров из литературных источников приведены в табл. 2.

Зарегистрированные спектры кассита в целом совпадают со спектрами этого минерала из литературных источников (Martins et al., 2014; Xu et al., 2018) (рис. 2). То же справедливо и для спектра кафетита ГИМ 5560 (рис. 3, а и б), который сравнивался со спектром кафетита RRUFF 060872 (массив Магнет-Ков, США) из базы данных рамановских спектров (<https://rruff.info/cafetite/names/asc/>, лазер 532 нм, дата обращения 22.11.2023). Следует отметить, что составители базы данных RRUFF подтвердили идентификацию кафетита в образце RRUFF 060872 методами рентгеноспектрального и рентгеноструктурного анализа. Для лускаита-(Ce) и лантанового аналога лускаита представительные спектры в литературных источниках и базах данных не обнаружены. Сравнение зарегистрированных в нашем исследовании спектров этих минералов друг с другом показало общий для них характер распределения полос (рис. 4), а видимые отличия вызваны особенностями химического состава и, возможно, эффектом поляризации рамановских спектров, который приводит к изменению интенсивности пиков в зависимости от кристаллографической ориентации образцов. Отметим, что интервал, характеризующий полосы валентных колебаний (ОН)-группы (более 3000 см⁻¹), в нашем исследовании не рассматривался.

При разложении рамановских спектров изученных минералов и классификации колебательных полос мы опирались на результаты исследований соединений,

Таблица 2. Рамановские полосы для лукасита-(Ce), лантанового аналога лукасита, кассита и кафетита (см⁻¹)**Table 2.** Raman bands for lucasite-(Ce), La-dominant lucasite, kassite, and cafetite (cm⁻¹)

Вид колебаний	Лукасита-(Ce) ГИМ 6572	Лантановый аналог лукасита	Кассит		Кафетит		
			ГИМ 7973	*	ГИМ 5560	RRUFF 60872	
v ₅ (Ce/La/Ca-O) решеточные колебания				123 m			
				145 m			
			159 m	162 w			
			203 w	195 w			
		194 m	217 w		203 w	205 w	
	v ₄ (transTiO ₆) несимметричные деформационные колебания	216 s	246 w	244 w	245 w	253 s	249 s
		292 sh	295 m	285 m	300 s	283 w	286 m
				301 sh		309 sh	308 w
			341 sh	331 s	334 m		
		343 s	397 s	371 s	369 w	361 w	357 w
	378 sh	456 w	397 s	398 w			
v ₃ (O-Ti-O) несимметричные валентные колебания			448 m	450 w	427 s	423 s	
	524 sh	550 m	475 m	473 w	451 w	451 sh	
v ₂ (O-Ti-O) симметричные деформационные колебания					488 sh	487 w	
					609 m	604 sh	
	600 m	616 w	619 w		624 w	621 m	
						665 sh	
v ₁ (Ti-O) симметричные валентные колебания		678 sh			728 s	724 s	
			681 s	690 s	796 m	796 m	
	720 s	726 s	709 s		829 s	826 s	
	785 sh	772 sh					

Примечание. * – Спектр кассита взят из работы (Martins et al., 2014). Интенсивности пиков: s – сильный; m – средний; w – слабый; sh – «плечевой» пик.

содержащих в своей структуре октаэдрический анион [TiO₆] (Hu et al., 2014; Vennari and Williams, 2021). Авторы отмечают, что положение групп колебательных полос, отвечающих разным типам колебаний, могут сильно различаться (Sczancoski et al., 2010; Taudul et al., 2023). Тем не менее прослеживаются следующие закономерности. В подобных соединениях симметричные валентные колебания v₁(Ti-O), связанные с внутренними колебаниями октаэдров [TiO₆], располагаются в области 600–900 см⁻¹. Симметричные деформационные колебания v₂(O-Ti-O) и несимметричные валентные колебания v₃(O-Ti-O), отражающие валентные колебания между ионами титана

и кислорода, проявлены в интервалах 350–600 см^{-1} и 250–550 см^{-1} соответственно. Несимметричные деформационные колебания $\nu_4(\text{transTiO}_6)$, определяющиеся трансляциями видообразующих катионов (в настоящем исследовании – кальция, церия и лантана) относительно кислородного каркаса, а также собственные решеточные колебания данных катионов ν_5 располагаются в интервале до 400 см^{-1} . Разделение ν_4 и ν_5 нами не проводилось из-за недостатка имеющейся информации для решения данной задачи.

Анализ зарегистрированных спектров изученных минералов показал, что в них действительно присутствует по несколько групп колебательных полос. Наименее спорным такое разделение представляется для спектров кафетита (рис. 2), у которых, по всей видимости, колебания ν_4 и ν_5 располагаются на волновой шкале до 380 см^{-1} , ν_3 – в интервале от 380 см^{-1} до 550 см^{-1} , ν_2 – от 550 см^{-1} до 700 см^{-1} и ν_1 – после 700 см^{-1} . Спектры прочих изученных минералов, имеющих сходную между собой и отличную от кафетита структуру, характеризуются более сложной морфологией, и разделение групп для них менее очевидно. Для кассита (рис. 3) наиболее вероятным представляется разделение на интервалы до 420 см^{-1} (ν_4 и ν_5), от 420 см^{-1} до 550 см^{-1} (ν_3), от 550 см^{-1} до 630 см^{-1} (ν_2) и после 630 см^{-1} (ν_1). В спектрах лукасита-(Ce) и лантанового аналога лукасита (рис. 4) однозначно обособлены диапазоны ν_4 и ν_5 (до 480 см^{-1}) и ν_1 (после 630 см^{-1}). В промежутке на спектрах каждого минерала наблюдается два пика (по всей видимости ν_2 и ν_3), занимающих сходное положение (600 см^{-1} и 524 см^{-1} у лукасита-(Ce) и 616 см^{-1} и 550 см^{-1} у La аналога лукасита соответственно), но имеющих разную интенсивность. У спектра кафетита наиболее интенсивный пик находится в объединенной области ν_4 и ν_5 ($249 \pm 2 \text{ см}^{-1}$), у лукасита-(Ce) и лантанового аналога лукасита наблюдается два пика близкой интенсивности (343 см^{-1} и 720 см^{-1} у лукасита-(Ce), 397 см^{-1} и 726 см^{-1} у лантанового аналога лукасита), а у кассита максимальный пик обнаруживается в области ν_1 (709 см^{-1}). Однако необходимо отметить, что наблюдаемая интенсивность может варьировать из-за упомянутой поляризации рамановских спектров, в силу чего при иных параметрах съемки (ориентировке образца) возможны иные формы спектров, как это было показано на примере минералов группы бредлеита (Kozlov et al., 2021). Для выяснения роли данного фактора требуется проведение дополнительных специализированных исследований.

При сопоставлении положения колебательных полос исследованных минералов (рис. 5) наблюдается закономерное увеличение рамановского сдвига для полосы ν_3 в ряду кафетит – кассит – лукасит-(Ce) – лантановый аналог лукасита при сходстве положения полосы ν_2 . В спектрах минералов со сходной структурой (кассит, лукасит-(Ce) и лантановый аналог лукасита) вариации положения ν_1 незначительны ($717 \pm 8 \text{ см}^{-1}$). Положение данной выраженной колебательной полосы в спектре кафетита (829 см^{-1}) может быть использовано при диагностике диморфов кассита и кафетита.

Ранее при рамановском исследовании минералов группы бредлеита (Kozlov et al., 2021) и минералов группы нортупита (Сидоров и др., 2022), принадлежащих к классу карбонатов, было показано, что различия в положении рамановских полос в минералах одного структурного типа определяются влиянием видообразующего для каждого минерала катиона на валентные и деформационные колебания кристаллической решетки. В то же время выявленные различия между спектрами лукасита-(Ce) и лантанового аналога лукасита с трудом поддаются данному объяснению в свете кристаллохимической схожести их видообразующих катионов (Ce^{3+} и La^{3+} соответственно). Можно предположить, что упомянутые различия являются следствием химической специфики исследованного лукасита-(Ce), содержащего существенное количество Nb (см. табл. 1). Сходное смещение пиков было продемонстрировано в работе (Gardecka et al., 2015) на примере ниобийсодержащих оксидов титана.

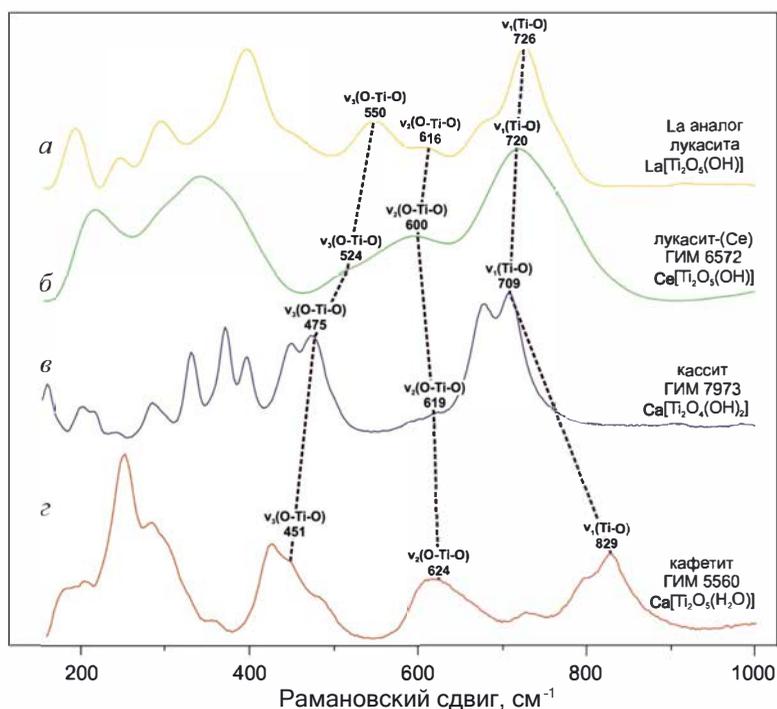


Рис. 5. Рамановские спектры лукасита-(Ce), лантанового аналога лукасита, кассита и кафетита. (а) – лукасит-(Ce) (ГИМ 6572); (б) – лантановый аналог лукасита; (в) – кассит (ГИМ 7973), (г) – кафетит (ГИМ 5560).

Fig. 5. Raman spectra of lucasite-(Ce), La analogue of lucasite, kassite, and cafetite. (a) – lucasite-(Ce) (GIM 6572); (б) – La analogue of lucasite; (в) – kassite (GIM 7973); (г) – cafetite (GIM 5560).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное рамановское исследование лукасита-(Ce), лантанового аналога лукасита, кассита и кафетита выявило значительные отличия в положении основных колебательных полос в спектрах этих минералов. Наибольшая разница проявляется в положении полос, связанных с симметричными $\nu_1(\text{Ti-O})$ и несимметричными $\nu_3(\text{O-Ti-O})$ валентными колебаниями, а также в морфологии спектров. Обобщенные в нашем исследовании данные позволяют диагностировать, в том числе отличать друг от друга минералы группы кассита методом рамановской спектроскопии.

Применение рамановской спектроскопии позволило определить один из минералов, обнаруженный в кимберлитовой трубке Ермаковская-7, как лантановый аналог лукасита. В дальнейшем определение параметров кристаллической структуры этого минерала методом монокристаллической рентгеновской дифракции, как мы надеемся, позволит охарактеризовать его в качестве нового минерального вида.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках исследовательского проекта Российского научно-фонда «Рамановское изучение минералов уникальных коллекций Музея мине-

ралогии и геологии им. И.В. Белькова (Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН)» № 23-27-00410 и темы НИР FMEZ-2024-0008 (ГИ ФИЦ КНЦ РАН). Авторы выражают признательность И.В. Пекову за предоставленные в коллекцию Музея геологии и минералогии им. И.В. Белькова образцы кассита и кафетита из Африкандского массива, а также за обсуждение полученных результатов исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Кухаренко А.А., Орлова М.П., Булах А.Г., Багдасаров Э.А., Римская-Корсакова О.М. Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии. Москва: Недра, 1965. 772 с.

Кухаренко А.А., Кондратьева В.В., Ковязина В.М. Кафетит – новый водный титанат кальция и железа // ЗВМО. 1959. Т. 88. № 4. С. 443–453.

Пеков И.В., Шнайдер Ю., Пушаровский Д.Ю. О порошковой рентгенограмме кассита и его соотношениях с кафетитом // ЗРМО. 2004. Т. 133. № 3. С. 51–54.

Сидоров М.Ю., Компанченко А.А., Фомина Е.Н., Козлов Е.Н. Рамановская спектроскопия минералов группы нортупита (тихит, марганотихит и ферротихит) // ЗРМО. 2022. Т. 151. № 2. С. 94–101.

Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П. Минералы Хибинского массива. Москва: «Земля», 1999. 326 с.

Raman Spectroscopy of Kassite, Lucasite-(Ce), La Analogue of Lucasite, and Cafetite

M. Yu. Sidorov, A. A. Kompanchenko, E. N. Fomina, E. N. Kozlov,
and V. N. Yakovenchuk

Geological Institute of the Kola Science Center RAS, Apatity, Murmansk region, Russia

* e-mail: m.sidorov@ksc.ru

Raman spectra of lucasite-(Ce), La-analogue of lucasite, kassite and cafetite are significantly different. Most evident differences were revealed in the position of bands corresponding to vibrational modes for bands assigned to symmetrical $\nu_1(\text{Ti-O})$ and asymmetrical $\nu_3(\text{O-Ti-O})$ stretching vibrations, as well as the bands determined by asymmetrical bending vibrations $\nu_4(\text{transTiO}_6)$ and asymmetrical $\nu_3(\text{O-Ti-O})$ stretching vibrations. Raman spectra of lucasite-(Ce) and La-analogue of lucasite are published for the first time. The presented data are valuable for the identification of cafetite and kassite group minerals using Raman spectroscopy.

Keywords: Raman spectroscopy, kassite, lucasite-(Ce), cafetite, Kola Alkaline Province

REFERENCES

Amores-Casals M., Bambi G., Morais M., Neto C.M. Lamprophyre-carbonatite magma mingling and subsolidus processes as key controls on critical element concentration in carbonatites – The Bonga Complex (Angola). *Minerals*. 2019. Vol. 9. Iss. 10. P. 601.

Gardeska A.J., Goh G.K.L., Sankar G., Parkin I.P. On the nature of niobium substitution in niobiumdoped titania thin films by AACVD and its impact onelectrical and optical properties. *J. Materials Chem. A*. 2015. Vol. 3. P. 17755–17762.

Chukanov N.V., Vigasina M.F. Vibrational (Infrared and Raman) Spectra of Minerals and Related Compounds. Cham.: Springer Mineralogy. Springer International Publishing, 2020. 1376 p.

Grey I.E., Mumme W.G., Pekov I.V., Pushcharovsky D.Y. The crystal structure of chromian kassite from the Saranovskoye deposit, Northern Urals, Russia. *Amer. Miner.* 2004. Vol. 88. P. 1331–1335.

Hu W., Li L., Li G., Liu Y., Withers R.L. Atomic-scale control of TiO_6 octahedra through solution chemistry towards giant dielectric response. *Sci. Rep.* 2014. Vol. 4. Is. P. 6582.

Kozlov E.N., Fomina E.N., Bocharov V.N., Sidorov M.Y., Vlasenko N.S., Shilovskikh V.V. A Raman spectroscopic study of the natural carbonophosphates $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$ (M is Mn, Fe, and Mg). *Eur. J. Mineral.* 2021. Vol. 33. N 3. P. 283–297.

Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Burns P.C., Pakhomovsky Y.A., Menshikov Y.P. Cafetite, $\text{Ca}[\text{Ti}_2\text{O}_5](\text{H}_2\text{O})$: Crystal structure and revision of chemical formula. *Amer. Miner.* 2003. Vol. 88. P. 424–429.

- Kukhareenko A.A., Kondratyeva V.V., Kovyazina V.M.* Cafetite, a new hydrous titanate of calcium and iron. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1959**. Vol. 88. P. 443–453 (in Russian).
- Kukhareenko A.A., Orlova M.P., Bulakh A.G., Bagdasarov E.A., Rimskaya-Korsakova O.M.* Caledonian complex of ultramafic, alkaline rocks and carbonatites of the Kola Peninsula and North Karelia. Moscow: Nedra, **1965**. 772 p. (in Russian).
- Martins T., Chakhmouradian A.R., Medici L.* Perovskite alteration in kimberlites and carbonatites: The role of kassite, $\text{CaTi}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$. *Phys. Chem. Miner.* **2014**. Vol. 41. P. 473–484.
- Mitchell R.H., Liferovich R.P.* Ecanndrewsite – zincian pyrophanite from Lujavrite, Pilansberg Alkaline complex, South Africa. *Canad. Miner.* **2004**. Vol. 42. P. 1169–1178.
- Nickel E.H., Grey I.E., Madsen I.C.* Lucasite-(Ce), $\text{CeTi}_2(\text{O},\text{OH})_6$, a new mineral from Western Australia: Its description and structure. *Amer. Miner.* **1987**. Vol. 72. P. 1006–1010.
- Pekov I.V., Nikolaev A.P.* Minerals of the pegmatites and hydrothermal assemblages of the Koashva deposit (Khibiny, Kola Peninsula, Russia). *Mineral. Alm.* **2013**. Vol. 189. No 2. P. 7–65.
- Pekov I.V., Schneider J., Pushcharovsky D.Yu.* X-ray powder diffractogram of kassite and its relationship to cafetite. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2004**. Vol. 133. N 3. P. 51–54 (in Russian).
- Szczancoski J.C., Cavalcante L.S., Badapanda T., Rout S.K., Panigrahi S., Mastelarno V.R., Varela J.A., Siu Li M., Longo E.* Structure and optical properties of $[\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_{2x/3}](\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$ powders. *Solid State Science*. **2010**. Vol. 12. P. 1160–1167.
- Sidorov M., Kompanchenko A., Fomina E., Kozlov E.* Raman spectroscopic study of northupite group minerals (tychite, manganotychite, and ferrotychite). *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2022**. Vol. 151. N 2. P. 94–101 (in Russian).
- Strunz H., Nickel E.H.* Mineralogical Tables. Chemical Structural Mineral Classification System. 9th ed. Stuttgart: E. Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung, **2002**. 870 p.
- Taudul B., Tielens F., Calatayud M.* On the origin of raman activity in anatase TiO_2 (nano) materials: an ab initio investigation of surface and size effects. *Nanomaterials*, **2023**. Vol. 13. P. 1856.
- Vennari C.E., William Q.* A high-pressure Raman study of FeTiO_3 ilmenite: Fermi resonance as a manifestation of Fe-Ti charge transfer. *Phys. Chem. Miner.* **2021**. Vol. 48. No 9. P. 34.
- Wojdyr M.* Fityk: a general-purpose peak fitting program. *J. Appl. Crystallogr.* **2010**. Vol. 43. P. 1126–1128.
- Xu J., Melgarejo J., Castillo-Oliver M.* Styles of alteration of Ti oxides of the kimberlite groundmass: implications on the petrogenesis and classification of kimberlites and similar rocks. *Minerals*. **2018**. Vol. 8. P. 51.
- Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Ya.A., Menshikov Yu.P.* Minerals of the Khibiny massif. Moscow: Zemlya, **1999**. 326 p. (in Russian).
- Zozulya D.R., Kullerud K., Ribacki E., Altenberger U., Sudo M., Savchenko Y.E.* The newly discovered Neoproterozoic aillikite occurrence in Vinoren (Southern Norway): Age, geodynamic position and mineralogical evidence of diamond-bearing mantle source. *Minerals*. **2020**. Vol. 10. Is. 11. P. 1029.

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЕ
РАСШИРЕНИЕ ГАЛОТРИХИТА $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$

© 2023 Д. члены Р. М. Шевелева*^{1,2}, Е. С. Житова¹, А. Н. Купчиненко¹,
М. Г. Кржижановская², А. А. Нуждаев¹

¹Институт Вулканологии и Сейсмологии ДВО РАН,
Бул. Пийна, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*E-mail: rezeda_marsovna@inbox.ru

Поступила в редакцию: 20.12.2023 г.

После доработки: 22.01.2024 г.

Принята к публикации: 14.02.2024 г.

Галотрихит – широко распространенный минерал поствулканических обстановок и зон окисления рудных месторождений. Он устойчив до температуры 70 °С, дальнейшее нагревание приводит к образованию рентгеноаморфной фазы I. При температуре 340–660 °С появляются рефлексы миллозевичита (преобладающая фаза) и микасаита. Миллозевичит и микасаит разрушаются при температуре >660 °С с образованием рентгеноаморфной фазы II. Согласно данным синхронного термического анализа, переход из галотрихита в безводные сульфаты сопровождается потерей молекул H_2O , что составляет порядка 42.9 мас.%, переход в рентгеноаморфную фазу II вызван потерей SO_3 , которая составляет около 37.4 мас.%, оба этапа сопровождаются эндотермическими эффектами. Термическое расширение галотрихита резко анизотропно, максимальное расширение определяется сдвиговыми деформациями решетки в плоскости моноклинности вдоль биссектрисы тупого угла β , а наименьшее – направлением прочных связей S–O–Fe внутри комплексов $[\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^0$. Значительное объемное расширение галотрихита ($9(3) \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) происходит благодаря определяющей роли водородных связей в строении кристаллической структуры.

Ключевые слова: галотрихит, термическое расширение, термическое преобразование, микасаит, миллозевичит, вулканический массив Большой Семячик

DOI: 10.31857/S0869605524020077, EDN: RMDYRJ

ВВЕДЕНИЕ

Галотрихит $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ – водный сульфат алюминия и двухвалентного железа, один из наиболее распространенных минералов группы галотрихита с общей формулой $M^{2+}M_2^{3+}(\text{SO}_4)_2 \times 22\text{H}_2\text{O}$, где $M^{2+} = \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$ и $M^{3+} = \text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}$. Кристаллическая структура галотрихита состоит из изолированных тетраэдров SO_4 , октаэдров $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6$, молекул H_2O и кластеров $[\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^0$, связанных в единую трехмерную кристаллическую постройку посредством водородных связей (Lovas, 1986; Zhitova et al., 2023). Галотрихит характерен для подзоны кислотного выщелачивания в зоне окисления рудных месторождений (Riaza, Muller, 2010; Eremin et

al., 2014; Gongalsky, Krivolutskaya, 2019), а также широко распространен среди солевых выцветов термальных полей, образующихся в низкотемпературных (до ~ 100 °С) поствулканических системах (Федотов, Масуренков, 1991; Rodríguez, Bergen, 2017; Ulloa et al., 2018; Шевелева и др., 2023).

С точки зрения экологии образование сульфатов двух- и трехвалентных металлов, в том числе галотрихита, является важным показателем низкого pH и обогащения катионами данных металлов, циркулирующих в пределах минералообразующей системы метеорных вод (Riaza, Muller, 2010). В недавних работах было предложено использовать степень гидратированности ассоциирующих друг с другом сульфатов железа и алюминия в качестве маркеров климатологических условий: температуры, количества осадков, влажности (Riaza, Muller, 2010). Это представляется важным и для аппроксимации на климатические условия Марса, где, предположительно, широко распространены сульфаты железа (Vibring et al., 2006, 2007).

Также важно понимать фазовое преобразование вещества при различных температурах и сохранении элементного состава при изучении поствулканических процессов. В данных условиях образование и последующее изменение минералов может протекать в широком температурном интервале, а также могут иметь место наложенные процессы. В работе А. Бузату с соавторами галотрихит был прокален *ex situ*, в результате чего образовалась фаза $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ (Buzatu et al., 2016), которая не имеет чисто природных аналогов, но описана на угольных пожарах, считающихся техногенными (Kruszewski, 2013). Отметим, что количественно преобладающим элементом в галотрихите является Al, а при прокаливании галотрихита описана только фаза $\text{Fe}-\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ (Buzatu et al., 2016), при этом не вполне понятно, какую фазу образует Al.

В настоящей работе галотрихит впервые изучен методом терморентгенографии *in situ*, в дополнение к чему проведено исследование образца с помощью синхронного термического анализа.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалы. Для исследования был использован образец галотрихита с термального поля Северный кратер Центрального Семячика (вулканический комплекс Большой Семячик, Камчатка) (рис. 1, а, б). Ранее нами были опубликованы данные химического состава и кристаллической структуры для образца галотрихита данной локации (Шевелева и др., 2023; Zhitova et al., 2023). Для него характерна примесь Mg, которая может варьировать: согласно данным электронно-зондового микроанализа $\text{Fe}^{2+}:\text{Mg}$ может достигать 50:50 (Шевелева и др., 2023), согласно структурному уточнению соотношение $\text{Fe}^{2+}:\text{Mg}$ составило 70:30 в исследованном кристалле (Zhitova et al., 2023). Другие примеси в существенных количествах не обнаружены, стехиометрия соответствует галотрихиту (Шевелева и др., 2023), содержание воды соответствует идеальной формуле согласно структурному уточнению (Zhitova et al., 2023), таким образом, химическая формула исследованного галотрихита $(\text{Fe},\text{Mg})\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$.

Галотрихит развит на термальных полях вулканического комплекса Большой Семячик повсеместно. На указанном термальном поле галотрихит был отобран в виде солевой ажурной корочки в ассоциации с алуногеном, вольтаитом, опалом, гипсом и иллитом (рис. 1, в, г). Корочка нарастала на аргиллизиты вблизи парогазовой струи. Температура поверхности (на солевой корочке и непосредственно под ней) составляла 43–44 °С, а температура грунта на глубине 20 см достигала ~ 60 °С. Образец чистого галотрихита для анализа отбирался с использованием бинокуляра.

Порошковая терморентгенография. Термическое поведение галотрихита было изучено методом порошковой рентгенографии на дифрактометре Rigaku Ultima IV (при $I = 30$ мА, $U = 40$ кВ, излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5406$ Å), оснащенном высокотемператур-

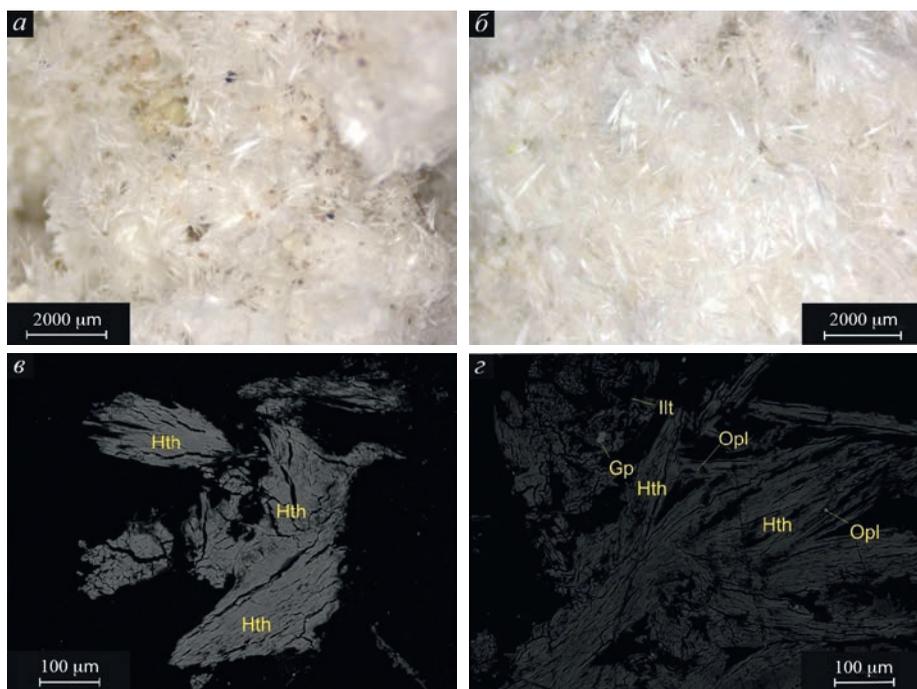


Рис. 1. Белые игольчатые кристаллы галотрихита с термального поля вулканического комплекса Большой Семячик (а, б) и изображения галотрихита в обратно-рассеянных электронах: (с) волокнистые агрегаты галотрихита (Hth), (д) галотрихит в ассоциации с опалом (Opl), гипсом (Gp) и иллитом (Ill).

Fig. 1. White acicular crystals of halotrichite from thermal field of the Bolshoi Semiachik volcano (a, б) and SEM (BSE mode) images of halotrichite: (с) fibrous aggregates of halotrichite (Hth), (д) halotrichite in association with opal (Opl), gypsum (Gp) and illite (Ill).

ной камерой Rigaku SHT–1500. Образец растирался в корундовой ступке и выкладывался на платиновую подложку. Съемка проводилась в интервале температур от 30 до 740 °С. В интервале от 30 до 200 °С температурный шаг съемки составил 10 °С, а при дальнейшем нагревании – 20 °С. Рентгенограммы были записаны в интервале углов 2θ от 5 до 70 ° с шагом 0.02 °, при скорости съемки 4 °/мин. Параметры элементарной ячейки галотрихита в интервале температур 30–70 °С были рассчитаны методом Паули с использованием программы Topas 4.2 (Bruker-AXS, 2009) и структурной модели галотрихита из работы (Lovas, 1986). Расчеты коэффициентов тензора термического расширения и уравнений аппроксимации параметров элементарной ячейки от температуры проводились в программе Theta to Tensor (ТТТ) (Бубнова и др., 2013). Для количественного анализа фаз, образовавшихся при нагревании в интервале температур 360–620 °С, использовался метод Ритвельда, аппроксимация проводилась полиномом Чебышева 9-го порядка.

Синхронный термический анализ. Термические эффекты были изучены методом термогравиметрического анализа и дифференциального термического анализа с использованием прибора DSC/TG Netzsch STA 449 F3 (NETZSCH, Selb, Германия) путем нагрева образца в атмосфере Ag в диапазоне температур 30–1000 °С при скорости изменения температуры 10 °С × мин⁻¹ и расходе газа 20 мл/мин. Образец растирался в агатовой ступке и помещался в платиновый держатель, масса образца составляла 32 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Устойчивость галотрихита и термическое преобразование. Галотрихит устойчив до температуры 70 °С, дальнейшее нагревание приводит к образованию рентгеноаморфной фазы (рис. 2). При температурах 340–360 °С появляются слабые рефлексы миллозевичита $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, а при температурах 360–380 °С возникают рефлексы изоструктурного миллозевичиту микасаита $\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3$ (табл. 1, рис. 2, 3). Несмотря на то, что микасаит и миллозевичит – изоструктурные минералы, они отличаются параметрами элементарной ячейки и, следовательно, положением рефлексов на рентгенограмме (рис. 3). Оба соединения оказались устойчивы до температуры 640 °С, однако в интервале 600–640 °С рефлексы микасаита становятся заметно менее интенсивными. В температурном интервале 660–740 °С вновь наблюдается рентгеноаморфная фаза.

Определение количественного соотношения высокотемпературных фаз методом Ритвельда. По результатам фазового количественного анализа, миллозевичит превалирует в интервале температур 360–620 °С (рис. 4): его содержание варьировало от ~96 до ~57%, а количество микасаита не превышало 43%. Данные количественного фазового анализа по соотношению миллозевичита и микасаита представлены на рис. 4. В идеальной формуле галотрихита соотношение $\text{Al}:\text{Fe}^{2+} = 2:1$, а в экспериментально определенных формулах (Шевелева и др., 2023) в позиции Fe присутствует и Mg, соответственно, соотношение $\text{Al}:\text{Fe}^{2+}$ выше, при этом в качестве небольшой примеси к галотрихиту может присутствовать водный сульфат Al – алуноген, что может еще более повышать превалирование Al над Fe. В области повышенных

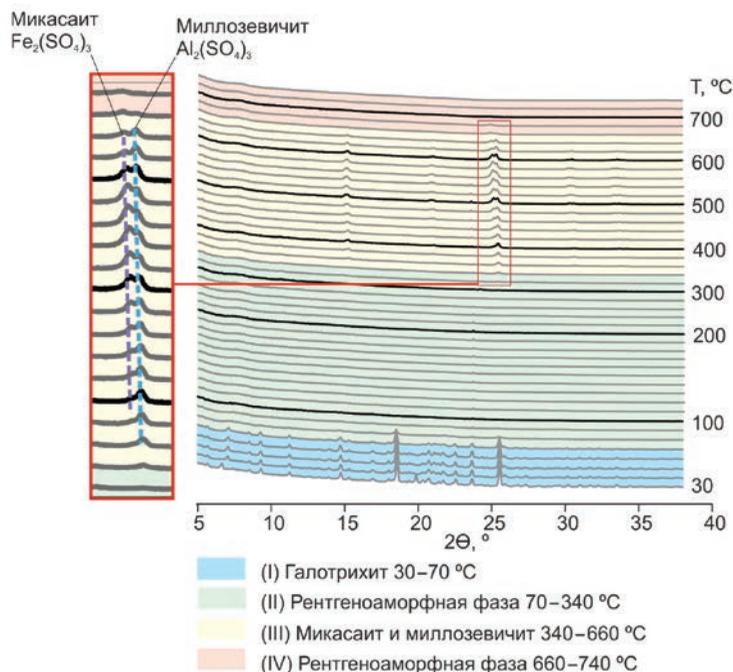


Рис. 2. Этапы преобразования галотрихита согласно терморентгенографии в интервале температур от 30 до 740 °С: (I) галотрихит, (II) рентгеноаморфная фаза, (III) микасаит и миллозевичит и (IV) рентгеноаморфная фаза.

Fig. 2. Stages of the high-temperature halotrichite transformation within range from 30 up to 740 °C: (I) halotrichite; (II) X-ray amorphous phase, (III) mikasaite and millosevichite and (IV) X-ray amorphous phase.

Таблица 1. Кристаллографические параметры структурных моделей галотрихита, миллозевичита и микасаита

Table 1. The unit-cell parameters of structural models of halotrichite, millosevichite and mikasaite

Минерал	Галотрихит	Миллозевичит	Микасаит
Идеальная формула	$\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3$
Температурный диапазон, °C	30–70	340–660	360–660
Сингония	Моноклинная	Тригональная	Тригональная
Пространственная группа	$P2_1/c$	$R\bar{3}$	$R\bar{3}$
$a, \text{Å}$	6.1954(7)	8.032	8.2362(2)
$b, \text{Å}$	24.262(3)	8.032	8.2362(2)
$c, \text{Å}$	21.262(2)	21.36	22.1786(10)
$\alpha, ^\circ$	90	90	90
$\beta, ^\circ$	100.30	90	90
$\gamma, ^\circ$	90	120	120
$V, \text{Å}^3$	3144.45	1193.38	1302.92
Z	4	6	6
Ссылка	Lovas, 1986	Kato, Daimon, 1979	Christidis, Rentzeperis, 1976

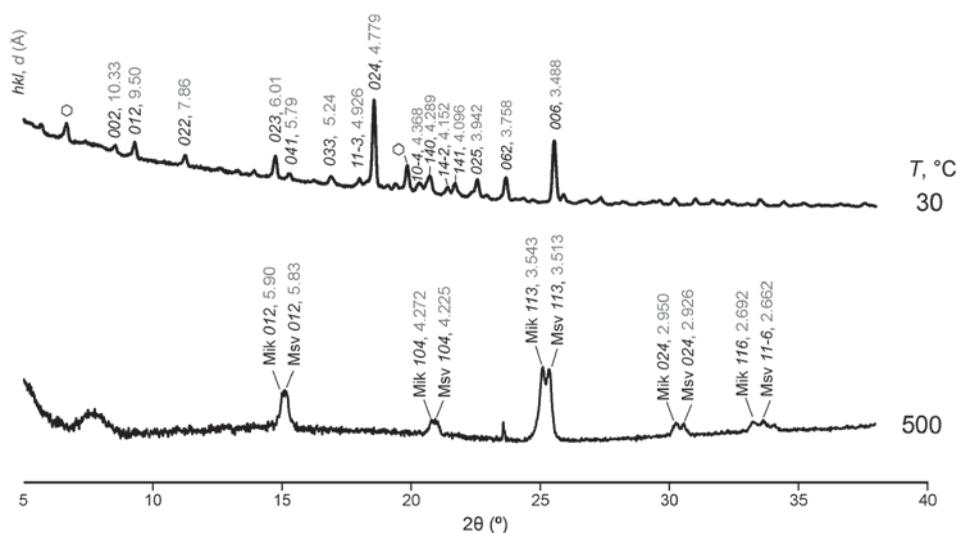


Рис. 3. Проиндексированные рентгенограммы галотрихита (с примесью алуногена, которая отмечена шестиугольником) при $T = 30^\circ\text{C}$ и смеси микасаита (Mik) с миллозевичитом (Msv) при $T = 500^\circ\text{C}$.

Fig. 3. Indexed X-ray diffraction patterns of halotrichite (with an admixture of alunogen, which is marked by a hexagon) at $T = 30^\circ\text{C}$, and a mixture of mikasaite (Mik) and millosevichite (Msv) at $T = 500^\circ\text{C}$.

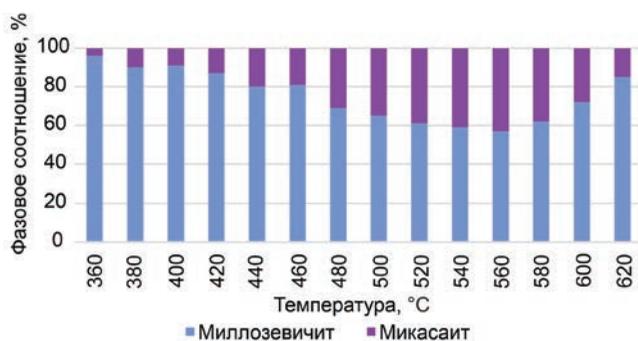


Рис. 4. Фазовое соотношение миллозевичита $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и микасайта $\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3$.
 Fig. 4. Phase relation of millosevichite $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and mikasaite $\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3$.

температур и сосуществования безводных сульфатов миллозевичит (сульфат алюминия) количественно существенно преобладает над микасайтом (сульфатом железа), однако их соотношение варьирует, что свидетельствует о присутствии рентгеноаморфной фазы переменного состава. Присутствие рентгеноаморфной фазы также связано с тем, что соотношение между катионами и сульфатом в продуктах разложения $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 + \uparrow \text{H}_2\text{O}$ не соответствует соотношению в исходной формуле $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$. Отдельно стоит отметить, что при нагревании происходит окисление железа, причем при температуре ниже 400 °C.

Синхронный термический анализ. Основной этап потери массы ~41.3% обнаруживается в интервале от 35 до ~358 °C, что соответствует выходу структурных молекул H_2O . Потеря массы идет постепенно: (I) с 35 до ~70 °C идет практически плато с потерей менее 0.5%, (II) после 70 °C начинается второй стремительный этап потери массы, который прослеживается (по перегибу кривой) до температуры порядка 358 °C. В области от 358 до 664 °C наблюдается практически плато с небольшой потерей массы (~1%) в первой половине интервала, что соответствует полю стабильности микасайта и миллозевичита, во второй половине интервала (в области от 550 до ~620 °C), где данные минералы также стабильны, потеря массы нарастает и составляет около 3.2%. Резкая потеря массы ~36.3% происходит в интервале температур от 664 до ~864 °C и может быть отнесена к полной потере SO_3 , что объясняет верхний предел стабильности безводных сульфатов. На температурном интервале от 864 до 1500 °C наблюдается небольшое уменьшение массы 1,5%, что может соответствовать выходу кислорода. Полный температурный диапазон потери сульфатной группы (с разной интенсивностью), видимо, составляет от 450 до 1200 °C (рис. 5), что соответствует потере массы 36.6%, то есть содержанию SO_3 в галотрихите. После выхода сульфатной группы стабильными остаются оксиды Fe, Al. В целом данные термического анализа согласуются с опубликованными ранее (Frost et al., 2007, 2010).

Термическое расширение галотрихита. Зависимости параметров элементарной ячейки от температуры представлены на рис. 6, аппроксимация зависимостей проводилась уравнением первого порядка (рис. 6). В табл. 2 представлены коэффициенты тензора теплового расширения галотрихита. Коэффициент детерминации высокий для всех параметров элементарной ячейки, кроме параметра b , для которого, однако, тоже обнаруживается линейное поведение, но с большим отскоком точек от линии аппроксимации. Примечательно, что нелинейное поведение параметра b отмечено относительно катионного состава (размера катиона) при компиляции многих структурных уточнений (Zhitova et al., 2023).

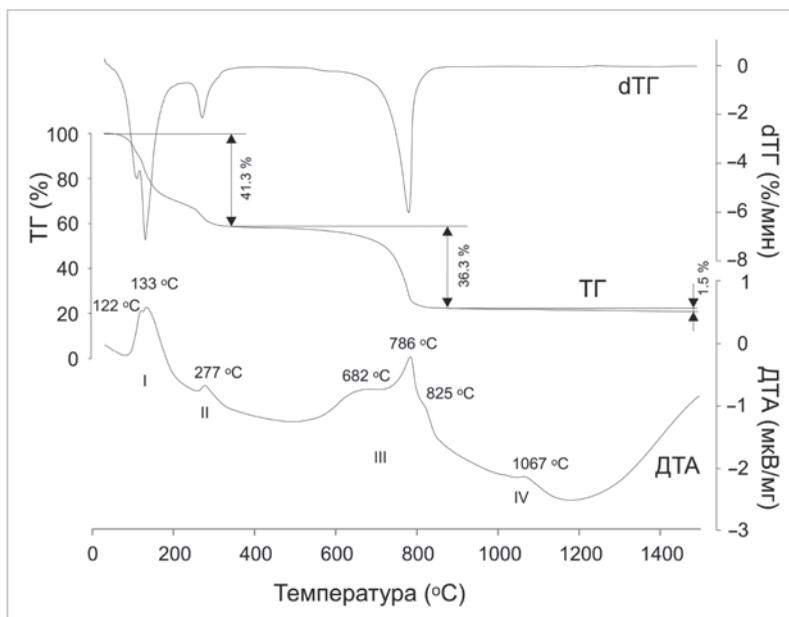


Рис. 5. Данные синхронного термического анализа галотрихита. Площадь пика кривой ДТА (в мкВс/мг): (I) 248.6; (II) 44.9; (III) 1342; (IV) 46.8.

Fig. 5. Synchronous thermal analysis data for halotrichite. Peak area of the DTA curve (in $\mu\text{Vs}/\text{mg}$): (I) 248.6; (II) 44.9; (III) 1342; (IV) 46.8.

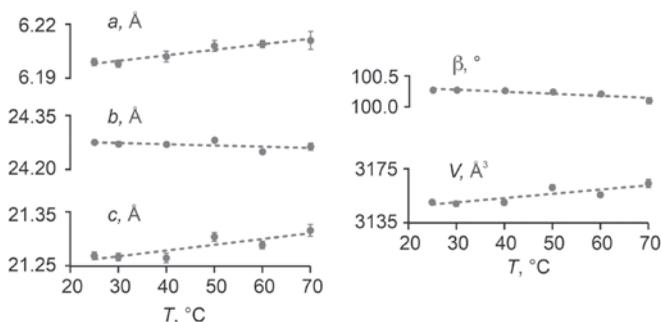


Рис. 6. Графики зависимостей параметров элементарной ячейки (пэя) от температуры. Уравнения аппроксимации: $a = 6.1899(18) + 0.320(40) \cdot T \cdot 10^{-3}$ ($R^2 = 0.93$); $b = 24.287(14) - 0.43(31) \cdot T \cdot 10^{-3}$; $c = 21.239(14) + 1.01(32) \cdot T \cdot 10^{-3}$ ($R^2 = 0.74$); $\beta = 100.346(3) - 2.2(6) \cdot T \cdot 10^{-3}$ ($R^2 = 0.68$); $V = 3140.6(4.7) + 289(104) \cdot T \cdot 10^{-3}$ ($R^2 = 0.73$), где R^2 – коэффициент детерминации, T – температура.

Fig. 6. Plots of dependencies of the unit-cell parameters on temperature. Approximation equations: $a = 6.1899(18) + 0.320(40) \cdot T \cdot 10^{-3}$ ($R^2 = 0.93$); $b = 24.287(14) - 0.43(31) \cdot T \cdot 10^{-3}$; $c = 21.239(14) + 1.01(32) \cdot T \cdot 10^{-3}$ ($R^2 = 0.74$); $\beta = 100.346(3) - 2.2(6) \cdot T \cdot 10^{-3}$ ($R^2 = 0.68$); $V = 3140.6(4.7) + 289(104) \cdot T \cdot 10^{-3}$ ($R^2 = 0.73$), where R^2 – coefficient of determination, T – temperature.

Таблица 2. Коэффициенты тензора термического расширения галотрихита ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) $\times 10^{-5}$ в интервале температур 30–70 $^{\circ}\text{C}$

Table 2. Thermal expansion coefficients for halotrichite ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) $\times 10^{-5}$ in the temperature range 30–70 $^{\circ}\text{C}$

a_{11}	a_{22}	a_{33}	μ_{1a}	μ_{3c}	α_{β}	α_{ν}
7(3)	-2(1)	3(1)	47.3	37.0	-2(1)	9(3)

Примечание. μ_{1a} – угол между a_{11} и осью a , μ_{3c} – между a_{33} и осью c ($^{\circ}$).

Для галотрихита характерно сильное объемное расширение (α_{ν}) $\sim 9(3) \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ (табл. 2).

Кристаллическая структура галотрихита при нагревании расширяется анизотропно. При этом наибольшее термическое расширение наблюдается вдоль оси a , в то время как параллельно оси b кристаллическая структура галотрихита испытывает слабое сжатие (рис. 6, 7). Кроме того, наблюдается небольшое сокращение угла β .

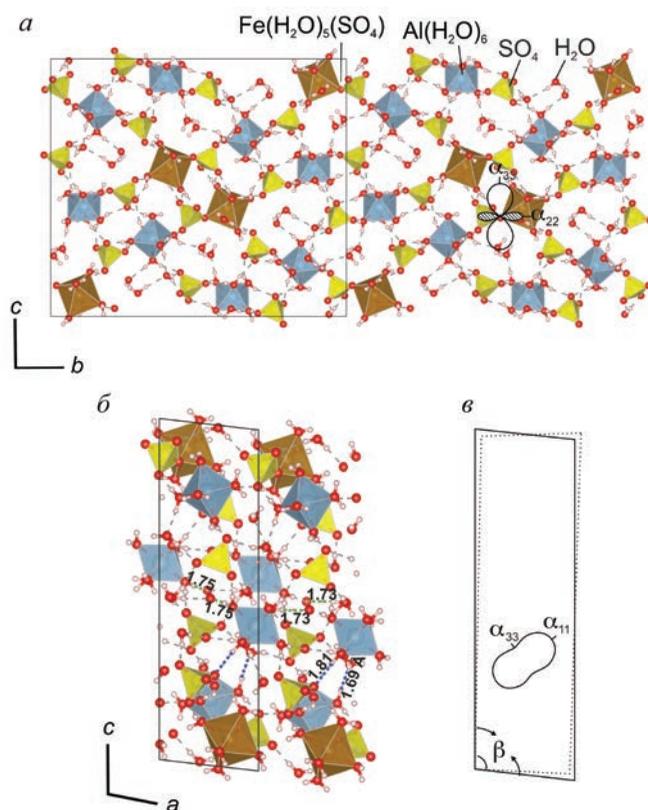


Рис. 7. Корреляция кристаллической структуры галотрихита и фигуры КТР в плоскости cb (а), кристаллическая структура и водородные связи в плоскости ac (б), уменьшение (сжатие) угла моноклинности β при нагревании и фигура КТР в плоскости ac (в).

Fig. 7. Correlation of the crystal structure of halotrichite and the TEC figure in the cb plane (a), crystal structure and hydrogen bonds in the ac plane (b), decrease (compression) of the β angle upon heating, and the TEC figure in the ac plane (c).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фазовые преобразования. Галотрихит устойчив до температуры 70 °С (рис. 2), что, с одной стороны, говорит о невозможности образования его при более высоких температурах, например, непосредственно вокруг парогазовых струй с температурой 100 °С или в условиях высокотемпературных фумарол. С другой стороны, галотрихит можно рассматривать как геотермометр. В интервале температур 80–320 °С по данным порошковой терморентгенографии *in situ* фиксируется рентгеноаморфная фаза, а дальнейшее нагревание приводит к образованию смеси изоструктурных безводных сульфатов Al и Fe³⁺: миллозевичита и микасаита, которые описаны в основном в псевдофумаролах угольных пожаров (Košek et al., 2018). Рефлексы миллозевичита наблюдаются уже при 340 °С, а слабые рефлексы микасаита идентифицируются начиная с 360 °С. Далее интенсивность рефлексов микасаита возрастает, однако, согласно количественному анализу методом Ритвельда, его содержание в смеси не превышает 40% от общей массы, что связано с превалированием Al над Fe в исходной фазе – галотрихите (рис. 4). Интересно, что в работах по термической дегидратации кокимбита AlFe₃(SO₄)₆(H₂O)₁₂·6H₂O, ремерита Fe²⁺Fe³⁺₂(SO₄)₄·14H₂O и копиапита Fe²⁺Fe³⁺₄(SO₄)₆(OH)₂·20H₂O (Abdulina, Siidra, 2020) из рентгеноаморфной фазы также кристаллизовался микасаит Fe³⁺₂(SO₄)₃, однако при более низкой температуре – при 275 °С, что, вероятно, обусловлено различной скоростью нагрева, количеством вещества и прочими параметрами, влияющими на кинетику и скорость реакции. В то же время, по результатам работы (Vuzatu et al., 2016), феррикопиаптит при нагревании до 90 °С (исследование *ex situ*) дает смесь микасаита и Fe(OH)SO₄, а кокимбит (при температуре 50 °С) преобразуется в чистый микасаит, который при температуре 140 °С превращается в рентгеноаморфную фазу. Таким образом, микасаит можно отметить в качестве наиболее устойчивой формы безводного сульфата железа.

Галотрихит – высоководный минерал, при этом недавнее структурное исследование показало, что для него нехарактерна вариативность в содержании молекул H₂O (Zhitova et al., 2023). Данное исследование подтверждает отсутствие безводных или частично гидратированных аналогов галотрихита (по элементному составу и стехиометрии) (рис. 2, 3, 4), поскольку для него обнаруживается разложение с образованием безводных сульфатов Fe и Al. Отдельно отметим, что образование частично или полностью дегидратированных аналогов минералов характерно для многих “водных” минералов (в том числе из низкотемпературных фумарол и с термальных полей): чермгита (NH₄)Al(SO₄)₂·12H₂O с переходом в годовиковит (NH₄)Al(SO₄)₂ (Житова и др., 2019); алуногена Al₂(SO₄)₃·17H₂O с переходом в частично дегидратированную модификацию и, возможно, мета-алуноген (Kahlenberg et al., 2017); новограбленовита (NH₄)MgCl₃·6H₂O с переходом в двухводную модификацию (Zolotarev et al., 2019). Температура разложения галотрихита – около 70 °С, и такой же верхний предел стабильности был определен для чермгита (Житова и др., 2019), который тоже распространен на термальных полях. Несмотря на то, что на термальных полях присутствуют горячие участки, большая часть поверхности, на которой образуются сульфаты, по температуре близка к окружающей среде. Образование галотрихита происходит путем медленного выпаривания (или высыхания) металл-насыщенного раствора. Гидратированные сульфаты предлагалось использовать в качестве климатологических маркеров (Riaza and Muller, 2010). Наше исследование показывает, что это может быть справедливо не для всех минералов, поскольку, например, галотрихит не показывает вариативности по содержанию H₂O и, в целом, не отличается структурной и химической гибкостью (Zhitova et al., 2023; Шевелева и др., 2023). Таким образом, не все гидратированные сульфаты могут быть информативны в климатологическом аспекте, что связано с разной структурной ролью воды. Помимо этого, для

оценки климатических изменений могут быть использованы обстановки, где происходит техногенное кислотное выщелачивание, но не могут быть использованы поствулканические обстановки, где прогрев осуществляется от глубинного источника. Это важно понимать для обсуждения климатических (палеоклиматических) условий Марса и других объектов Солнечной системы, где могут быть распространены сульфаты железа (Burns, 1987; King, McSween, 2005; McCollom et al., 2013).

Анизотропия теплового расширения галотрихита. Термическое поведение кристаллической структуры галотрихита резко анизотропно (рис. 7) и неэквивалентно плавному увеличению параметров элементарной ячейки минералов группы галотрихита с увеличением размера катионного радиуса видообразующего катиона, как это наблюдалось, например, в изоморфном ряду пиккерингит $MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$ – апджонит $MnAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$ (Marszałek et al., 2020). Для галотрихита характерно существенное термическое расширение в очень узком температурном диапазоне. Кристаллическая структура галотрихита состоит из изолированных комплексов, связанных посредством водородных связей. Логично предположить, что структурные деформации будут определяться слабыми водородными связями, поскольку сильные внутрислоидрические связи Fe–O, Al–O и S–O не смогут объяснить такое значительное объемное расширение (особенно в интервале до 70 °C). Рассмотрение кристаллической структуры (рис. 7, б) показывает, что в направлении максимального термического расширения расположены связи H–O порядка 1.81 Å и связи H··Ow порядка 1.69 Å, однако молекула воды (то есть Ow) может переориентироваться или улетучиться под действием температуры. В направлении среднего растяжения расположены связи H··O порядка 1.73–1.75 Å, но их больше, по всей видимости, это один из определяющих критериев анизотропии термического расширения в данной структуре.

Примечательно, что направление прочных связей S–O–Fe внутри комплекса $[Fe(SO_4)(H_2O)_5]^0$ соответствует направлению термического сжатия галотрихита (рис. 7, а). При этом в плоскости *ac* (в плоскости моноклинности) максимальное тепловое расширение наблюдается в направлении диагонали между осями *a* и *c* (биссектрисы тупого угла), что связано со сдвиговыми деформациями решетки галотрихита в результате сжатия угла β при нагревании (рис. 7, в). Такие сдвиговые деформации ранее были описаны для ряда низкосимметричных – триклинных и моноклинных – кристаллов (Филатов, 1990; Filatov, 2008), например, для $LiVO_3$ и ZrO_2 (Бубнова, Филатов, 2013) и для минералов ряда буры (Кржижановская и др., 1999).

Таким образом, анизотропия термического поведения кристаллической структуры галотрихита определяется, с одной стороны, сдвиговыми деформациями решетки в результате изменения угла моноклинности, а с другой, расположением в трехмерной структуре слабых водородных связей H··O ~ 1.81 Å, ~ 1.69 Å и ~ 1.74 Å и прочных связей S–O–Fe внутри комплексов $[Fe(SO_4)(H_2O)_5]^0$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучено высокотемпературное поведение и преобразование галотрихита, показана его устойчивость до ~70 °C с последующим образованием безводных сульфатов Al, Fe при температуре свыше 340 °C и оксидов Al, Fe при температуре свыше 620 °C. В поствулканических обстановках диапазон температур может быть существенно шире, но поскольку галотрихит стабилен в весьма узком и низкотемпературном интервале, то его образование может быть рассмотрено как определенный температурный критерий для земных и марсианских обстановок. Высокотемпературное поведение галотрихита не показывает возможности образования частично или полностью дегидратированных форм [при сохранении стехиометрии, то есть $FeAl_2(SO_4)_4 \times nH_2O$], чем отличается от других гидратированных сульфатов: алуногена, чермгита. Это показывает, что возможность использования степени гидрати-

рованности ассоциирующих друг с другом сульфатов железа и алюминия в качестве маркеров климатологических условий (высказанная ранее) справедлива не для всех минералов, поскольку не все из них вариабельны в этом отношении. При нагревании галотрихит испытывает значительное термическое расширение, обусловленное водородными связями, играющими определяющую роль в кристаллической структуре галотрихита. Кроме того, водородные связи влияют и на анизотропию теплового расширения галотрихита, что является закономерной особенностью в случае большинства гидратированных сульфатов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены в рамках гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук МК-451.2022.1.5. Терморентгенография выполнена в Ресурсном Центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», который финансируется в рамках темы АААА-А19-119091190094. Синхронный термический анализ выполнен на базе лаборатории минералогии ИВиС ДВО РАН на оборудовании, закупленном в рамках программы «Наука». Авторы благодарят И.В. Пекова и анонимного рецензента за ценные комментарии, исправления и замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бубнова Р.С., Филатов С.К. Терморентгенография поликристаллов. Часть II. Определение количественных характеристик тензора термического расширения: учебное пособие. СПб: С.-Петербург. гос. ун-т, **2013**. 143 с.

Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Филатов С.К. Программа определения тензора термического расширения и графическое представление его характеристической поверхности – ThetaToTensor (ТТТ) // *Физика и химия стекла*. **2013**. Т. 39. № 3. С. 505–509.

Действующие вулканы Камчатки. В 2 т. Т. 2 / Ред. Федотова С.А. и Масуренкова Ю.П. М.: Наука, **1991**. 415 с.

Житова Е.С., Сергеева А.В., Нурдаев А.А., Кржижановская М.Г., Чубаров В.М. Чермит термальных полей Южной Камчатки: высокотемпературное преобразование и особенности ИК-спектра // *ЗРМО*. **2019**. Т. 148. № 1. С. 100–116.

Кржижановская М.Г., Сеннова Н.А., Бубнова Р.С., Филатов С.К. Термические преобразования минералов ряда бора – тинкаконит – кернит // *ЗВМО*. **1999**. Т. 128. № 1. С. 115–122.

Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. Теория, методы и результаты исследований. Л.: Недра, **1990**. 288 с.

Шевелева Р.М., Назарова М.А., Нурдаев А.А., Жегунов П.С., Житова Е.С. Распространенность и химический состав галотрихита на геотермальных полях Камчатки // *Вестник КРАУНЦ. Серия: Науки о Земле*. **2023**. Т. 58. № 2. С. 5–16. doi:10.31431/1816-5524-2023-2-58-5-16.

High Temperature Transformations and Thermal Expansion of Halotrichite $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$

© 2023 R. M. Sheveleva^{a, b, *}, E. S. Zhitova^a, M. G. Krzhizhanovskaya^b, A. N. Kupchinenko^a, A. A. Nuzhdaev^a

^a*Institute of Volcanology and Seismology RAS
Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia*

^b*Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia*

*e-mail: rezeda_marsovna@inbox.ru

Halotrichite is a widespread mineral in post-volcanic environments and oxidation zones of ore deposits. Halotrichite is stable at temperature up to 70 °C; further heating leads to the formation of an X-ray amorphous phase I. There are reflections of millosevichite (prevailing) and mikasaite appearing in the range of temperatures 340–660 °C. Millosevichite and mikasaite are decomposing at temperatures > 660 °C with the formation of an X-ray amorphous phase II. According to data of the synchronous thermal analysis, the transition from halotrichite

into anhydrous sulfates is accompanied by the loss of H₂O molecules, which makes about 42.9 wt %, the transition to the X-ray amorphous phase II is caused by the loss of SO₃, which is ca. 37.4 wt %, associated with two endothermal effects. The thermal expansion of halotrichite is sharply anisotropic, the maximum expansion is determined by the shear deformations of the lattice in its monoclinic plane along the bisectrix of the obtuse angle β, and the minimum one – in the direction of strong S–O–Fe bonds inside [Fe(SO₄)(H₂O)₃]⁰ complexes. The significant volumetric expansion of halotrichite (9(3)·10⁻⁵ °C⁻¹) occurs due to the determining role of hydrogen bonds in composition of the crystal structure.

Keywords: halotrichite, thermal expansion, thermal transformation, mikasaite, millosevichite, Bolshoi Semyachik volcanic massif

REFERENCES

- Abdulina V.R., Siidra O.I. Crystal chemistry and high-temperature X-ray diffraction of hydrated iron sulfate minerals. In: *Non-Ambient Diffraction and Nanomaterials (NADM-4): Book of Abstracts IV Conference and School for Young Scientists*. Saint Petersburg, **2020**. P. 80.
- Active volcanoes of Kamchatka. Vol. 2 Eds. Fedotova S.A. and Masurenkova Yu.P. Moscow: Nauka, **1991**. 415 p.
- Bibring J.-P., Arvidson R.E., Gendrin A., Gondet B., Langevin Y., Le Mouelic S., Mangold N., Morris R.V., Mustard J.F., Poulet F., Quantin C., and Sotin C. Coupled ferric oxides and sulfates on the Martian surface. *Science*. **2007**. Vol. 317. P. 1206–1210.
- Bibring J.-P., Langevin Y., Mustard J.F., Poulet F., Arvidson R., Gendrin A., Gondet B., Mangold N., Pinet P., and Forget F. Global mineralogical and aqueous Mars history derived from OMEGA/Mars express data. *Science*. **2006**. Vol. 312. P. 400–404.
- Bruker-AXS. TopasV4.2: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data. Karlsruhe, Germany, **2009**.
- Bubnova R.S., Filatov S.K. Thermal radiography of polycrystals. Part II. Determination of quantitative characteristics of the thermal expansion tensor: tutorial. Saint Petersburg: Saint Petersburg State University, **2013**. 143 p.
- Bubnova R.S., Firsova V.A., Filatov S.K. Software for determining the thermal expansion tensor and the graphic representation of its characteristic surface (theta to tensor-TTT). *Glass Physics and Chemistry*. **2013**. Vol. 39. P. 347–350.
- Burns R.G. Ferric sulfates on Mars. *J. Geophys. Res.* **1987**. Vol. 92(B4). P. E570–E574.
- Buzatu A., Dill H.G., Buzgar N., Damian G., Maftai A.E., Apopei A.I. Efflorescent sulfates from Baia Sprie mining area (Romania) – Acid mine drainage and climatological approach. *Science of The Total Environment*. **2016**. Vol. 542. P. 629–641. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.10.139.
- Christidis P.C., Rentzeperis P.J. The crystal structure of rhombohedral Fe₂(SO₄)₃. *Zeitschrift fuer Kristallographie*. **1976**. Vol. 144. P. 341–352.
- Eremín O.V., Epova E.S., Yurgenson G.A., Smirnova O.K. Prognosis of geocological consequences of development of deposits of the Bom-Gorkhon tungsten deposit (Transbaikalia). *Chemistry for Sustainable Development*. **2014**. Vol. 22. N 2. P. 123–129.
- Filatov S.K. Negative linear thermal expansion of oblique-angle (monoclinic and triclinic) crystals as a common case. *Phys. Stat. Solidi*. **2008**. Vol. 245 (b). N 11. P. 2490–2496.
- Filatov S.K. High-temperature crystal chemistry. Theory, methods and research results. Leningrad: Nedra, **1990**. 288 p.
- Frost R.L., Wain D., Martens W.N., Locke A.C., Martinez-Frias J., Rull F. Thermal decomposition and X-ray diffraction of sulphate efflorescent minerals from El Jaroso Ravine, Sierra Almagrera, Spain. *Thermochim. Acta*. **2007**. Vol. 460. N 1–2. P. 9–14.
- Frost R., Palmer S., Kristóf J., Horváth E. Dynamic and controlled rate thermal analysis of halotrichite. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2010**. Vol. 99. N 2. P. 501–507.
- Gongalsky B., Krivolutskaya N. The Cu-Ag-Fe Udokan deposit. In: *World-class mineral deposits of Northeastern Transbaikalia*, Siberia, Russia. Springer, **2019**. P. 37–85.
- Kahlenberg V., Braun D.E., Krüger H., Schmidmair D., Orlova M. Temperature- and moisture-dependent studies on alunogen and the crystal structure of meta-alunogen determined from laboratory powder diffraction data. *Phys. Chem. Miner.* **2017**. Vol. 44. P. 95–107.
- Kato E., Daimon K. Crystal structure of anhydrous aluminum sulfate. *Yogyo Kyokaishi*, **1979**. Vol. 87. P. 590–595.
- King P.L., McSween Jr H.Y. Effects of H₂O, pH, and oxidation state on the stability of Fe minerals on Mars. *J. Geophys. Res. Planets*. **2005**. 110(E12).

Košek F., Culka A., Jehlička J. Raman spectroscopic study of six synthetic anhydrous sulfates relevant to the mineralogy of fumaroles. *J. Raman Spectroscopy*. **2018**. Vol. 49. N. 7. P. 1205–1216.

Kruszewski Ł. Supergene minerals from the burning coal mining dumps in the Upper Silesian Coal Basin, South Poland. *Int. J. Coal Geology*. **2013**. Vol. 105. P. 91–109.

Krzhizhanovskaya M.G., Sennova N.A., Bubnova R.S., Filatov S.K. Thermal transformations of minerals of the series borax–tinkalconite–kernite. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1999**. N 1. P. 115–122 (in Russian).

Lovas G.A. Structural study of halotrichite from Recks (Mátra Mts., N-Hungary). *Acta Geologica Hungarica*. **1986**. Vol. 29. P. 389–398.

Marszałek M., Gaweł A., Włodek A. Pickeringite from the Stone Town nature reserve in Ciężkowice (the Outer Carpathians, Poland). *Minerals*. **2020**. Vol. 10. P. 187.

McCullom T.M., Robbins M., Moskowitz B., Berquó T.S., Jöns N., Hynek B.M. Experimental study of acid-sulfate alteration of basalt and implications for sulfate deposits on Mars. *J. Geophys. Res. Planets*. **2013**. Vol. 118. P. 577–614.

Riaza A., Müller A. Hyperspectral remote sensing monitoring of pyrite mine wastes: a record of climate variability (Pyrite Belt, Spain). *Environ Earth Sci*. **2010**. Vol. 61. P. 575–594.

Rodríguez A., van Bergen M.J. Superficial alteration mineralogy in active volcanic systems: An example of Poás volcano, Costa Rica. *J. Volcanol. Geotherm. Res*. **2017**. Vol. 346. P. 54–80.

Sheveleva R.M., Nazarova M.A., Nuzhdaev A.A., Zhegunov P.S., Zhitova E.S. Distribution and chemical composition of halotrichite in geothermal fields of Kamchatka. *Bull. of Kamchatka Reg. Assoc. «Educ.-Sci. Center»*. *Earth Sci*. **2023**. Vol. 58. N 2. P. 5–16 (in Russian).

Ulloa A., Gázquez F., Sanz-Arranz A., Medina J., Rull F., Calaforra J.M., Alvarado E.G., Martínez M., Avaró G., De Moor J.M., and De Waele J. Extremely high diversity of sulfate minerals in caves of the Irazú Volcano (Costa Rica) related to crater lake and fumarolic activity. *Int. J. Speleology*. **2018**. Vol. 47. P. 229–246.

Zhitova E.S., Sergeeva A.V., Nuzhdaev A.A., Krzhizhanovskaya M.G., Chubarov V.M. Tschermigite from thermal fields of Southern Kamchatka: high-temperature transformation and peculiarities of IR-spectrum. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2019**. N 1. P. 100–116 (in Russian).

Zhitova E.S., Sheveleva R.M., Zolotarev A.A., Krivovichev S.V., Shilovskikh V.V., Nuzhdaev A.A., Nazarova M.A. The crystal structure of magnesian halotrichite, $(\text{Fe,Mg})\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$: hydrogen bonding, geometrical parameters and structural complexity. *J. Geosci*. **2023**. Vol. 68. P. 163–178.

Zolotarev Jr A.A., Zhitova E.S., Krzhizhanovskaya M.G., Rassomakhin M.A., Shilovskikh V.V., Krivovichev S.V. Crystal chemistry and high-temperature behaviour of ammonium phases $\text{NH}_4\text{MgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}^{3+}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ from the burned dumps of the Chelyabinsk coal basin. *Minerals*. **2019**. Vol. 9(8). P. 486.

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

КРИСТАЛЛОХИМИЯ СТИЛЛУЭЛЛИТОПОДОБНОГО BaVPO_5
ПО ДАННЫМ МОНОКРИСТАЛЬНОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ
В НЕСТАНДАРТНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2023 г. М. Г. Кржижановская^{1, 2, *}, Л. А. Горелова¹, Ю. О. Копылова^{1, 2},
О. С. Верещагин¹, Ф. Даль Бо³, Д. В. Панькин¹, Ф. Хатерт³

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб. 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Институт химии силикатов Российской академии наук, наб. Макарова 2,
Санкт-Петербург, 199034 Россия

³Laboratory of Mineralogy, University of Liège, Belgium

*e-mail: krzhizhanovskaya@mail.ru, mariya.krzhizhanovskaya@spbu.ru

Поступила в редакцию: 06.10.2023 г.

После доработки: 27.12.2023 г.

Принята к публикации: 14.02.2024 г.

Стиллуэлит-(Ce) и некоторые его синтетические аналоги при нагревании претерпевают фазовый переход из полярной (сегнетоэлектрической) модификации в неполярную (параэлектрическую). Однако причины перехода и термической стабильности фаз остаются предметом дискуссий. В данной работе представлены результаты подробного исследования (сканирующая электронная микроскопия, электронно-зондовый анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния (Рамановская), монокристалльная дифрактометрия), полученного в гидротермальных условиях соединения BaVPO_5 , изоструктурного стиллуэлит-(Ce). Его термическое поведение было изучено *in situ* методами низкотемпературной (от -173 до 25 °C) и высокотемпературной (25 – 800 °C) монокристалльной дифрактометрии. Полностью упорядоченная кристаллическая структура BaVPO_5 (при $T = 25$ °C: тригональная, $P3_221$, $a = 7.1166(1)$ Å, $c = 7.0011(1)$ Å, $V = 307.07(1)$ Å³, $RI = 1.42\%$) не проявляет никаких изменений симметрии при охлаждении/нагреве, в отличие от природного стиллуэлит-(Ce). Температурное расширение BaVPO_5 практически изотропно ($\alpha_{\text{мин}} = 8.4$, $\alpha_{\text{макс}} = 8.7 \cdot 10^{-6}$ °C⁻¹), несмотря на цепочечный характер строения борофосфатного аниона. Представлен сравнительный кристаллохимический анализ термического поведения катионных полиэдров для родственных фаз типа стиллуэлитита.

Ключевые слова: стиллуэлит, BaVPO_5 , НЛО материалы, термическое расширение, сравнительная кристаллохимия

DOI: 10.31857/S0869605524020082, **EDN:** RMBUCQ

ВВЕДЕНИЕ

Стиллуэлит-(Ce) (CeBSiO_5), впервые описанный МакЭндрю и Скоттом в 1955 году на материале из австралийского рудного месторождения Мери Кейтлин, с тех пор был обнаружен примерно в двух десятках месторождений (mindat.org) по всему миру, включая такие щелочные массивы, как Илимауссак, Гренландия (Sorensen, 2001; Petersen 2001), Лангесунн, Норвегия (Neumann et al., 1966), Дитрау, Румыния (Hirtopanu et al., 2013) и Дара-и-Пиоз, Таджикистан (Agakhanov et al., 2011; 2017) и др.

Стиллуэлит-(Ce) кристаллизуется в нецентросимметричной пространственной группе (пр. гр.) $P3_1$ (Voronkov, Ryatenko, 1967), что обуславливает ряд его оптических и сегнетоэлектрических свойств, важных для развития современных технологий (Stefanovich et al., 1997; Mutailipu, Poepelmeier, 2021). Для оптимизации оптических характеристик были синтезированы и изучены структурные аналоги стиллуэлита различного химического состава. В частности, наиболее широко изучены борогерманаты с различными редкоземельными элементами (РЗЭ) (Onodera et al., 1992; Belokoneva et al., 1996, 1997; Shi et al., 1997). На данный момент насчитывается более двух десятков представителей семейства стиллуэлита (Juhwary, White, 2010), не считая соединений, легированных РЗЭ (Inorganic Crystal Structure Database – 2023); их общую формулу можно записать как $RVTO_5$, где $R = Ca, Sr, Ba, Pb$, легкие лантаноиды (Ln) и $T = Ge, Si, P$.

Борофосфатные аналоги стиллуэлита-(Ce) со щелочноземельными катионами в позициях РЗЭ были также неоднократно синтезированы, а их нелинейно-оптические свойства подробно изучены в ряде работ (Kniep et al., 1994; Pan et al., 2003; Ewald et al. 2007; Lei et al., 2014). Кристаллическая структура ВаВРО₅ (пр. гр. $P3_221$) состоит из спиральных цепочек трехчленных тетраэдрических колец ($2BO_4 + PO_4$), располагающихся вдоль оси Z_3 , связанных между собой через полиэдры бария (Shi et al., 1998; Pushcharovskii et al., 2002; Pan et al., 2003).

При нагревании соединения со структурой типа стиллуэлита, кристаллизующиеся с полярной симметрией ($P3_1, P3_2$), обычно испытывают полиморфный переход в неполярную ($P3_221, P3_221$) модификацию (Krzhizhanovskaya et al., 2024), приводящий к потере сегнетоэлектрических свойств. Тем не менее природа полиморфного перехода и стабильность полиморфов остаются предметом научных дискуссий. Следует отметить, что стандартные рентгеновские исследования, как правило, не позволяют однозначно определить полярность структуры, что существенно усложняет интерпретацию экспериментальных данных. Недавно нами было показано, что полиморфный переход в структуре стиллуэлита-(Ce) наблюдается при температуре около 450 °С и связан с процессами порядок–беспорядок (Krzhizhanovskaya et al., 2023). Природа высокотемпературного превращения в семействе $LnBSiO_5$ и зависимость термического поведения фаз от типа лантаноида исследованы в работе (Krzhizhanovskaya et al., 2024). В противоположность минералу и его синтетическим боросиликатным аналогам (Burns et al., 1993; Krzhizhanovskaya et al., 2023, 2024), кристаллическая структура ВаВРО₅ полностью упорядочена (Kniep et al., 1994; Pan et al., 2003; Ewald et al., 2007; Lei et al., 2014) и по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) стабильна до температур около 1200 °С (Lei et al., 2014; Zhang et al., 2017). В литературе отсутствуют сведения об *in-situ* исследованиях термического поведения ВаВРО₅ при низких и высоких температурах, которые, в частности, могли бы помочь в интерпретации фазовых превращений и для других стиллуэлитоподобных фаз.

В данной работе представлены результаты исследования кристаллохимии ВаВРО₅ в зависимости от температуры на атомном уровне. Характеристика термической эволюции синтетического борофосфата бария приведена в сопоставлении со стиллуэлитом-(Ce) (Дара-и-Пиоз, Таджикистан) и другими членами семейства $LnBSiO_5$.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Гидротермальный синтез. Кристаллы ВаВРО₅ были получены из смеси $Va(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (345.133 мг), H_3BO_3 (90.223 мг), H_3PO_4 (1.5 мл), HCl (1.5 мл) и H_2O (4 мл). Смесь помещалась в автоклав Парра (23 мл), изготовленного из политетрафторэтилена, и выдерживалась 7 дней при температуре 200 °С. Вещество, полученное в результате синтеза, представляло собой сростки гомогенных кристаллов ВаВРО₅ (рис. 1, а).

Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ. Химический состав кристаллов определялся на сканирующем электронном микроскопе S-3400N (Hitachi, Япония), оснащенный рентгеноспектральной установкой AzTec Energy X-Max 20 (Oxford Instruments, Великобритания).

Рамановская спектроскопия выполнена при комнатной температуре с использованием спектрометра LabRAM HR800 (Horiba Jobin-Yvon, Франция-Япония). Для исследований использован гелий-аргоновый лазер (длина волны 632.8 нм). Каждый спектр снимали дважды и усредняли, время накопления каждого спектра – 50 с.

Низко- и высокотемпературная монокристаллическая рентгеновская дифрактометрия проводилась на дифрактометре Xta LAB Synergy-S (Rigaku, Япония) (MoK α , 50 кВ / 1 мА, HyPix-6000HE), оснащенный высокотемпературной системой FMB Oxford, в диапазоне температур от –173 до 800 °С. Охлаждение ниже комнатной температуры осуществлялось с использованием жидкого азота (Oxford CryoSystems Cobra), нагрев производился посредством обдува образца потоком горячего воздуха. Для терморентгеновского эксперимента оптически гомогенный призматический монокристалл (0.1 × 0.1 × 0.2 мм, рис. 1, б) был закреплен на кварцевом волоске термостойким клеем и помещен в кварцевый капилляр ($d = 0.3$ мм). Рентгеноструктурный анализ и визуализация структуры проводились с использованием программных комплексов SHELX и OLEX (Sheldrick et al., 2015; Dolomanov et al., 2013). Коэффициенты термического расширения (КТР) и проекции фигуры тензора термического расширения были получены в программе Theta-To-Tensor (ТТТ) (Bubnova et al., 2013).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав и рамановская спектроскопия BaBPO₅

В результате синтеза были получены кристаллы размером до 0.5 мм (рис. 1) призматического габитуса, соответствующего тригональной симметрии кристаллической структуры (Shi et al., 1998; Pushcharovskii et al., 2002; Pan et al., 2003). Элемент-

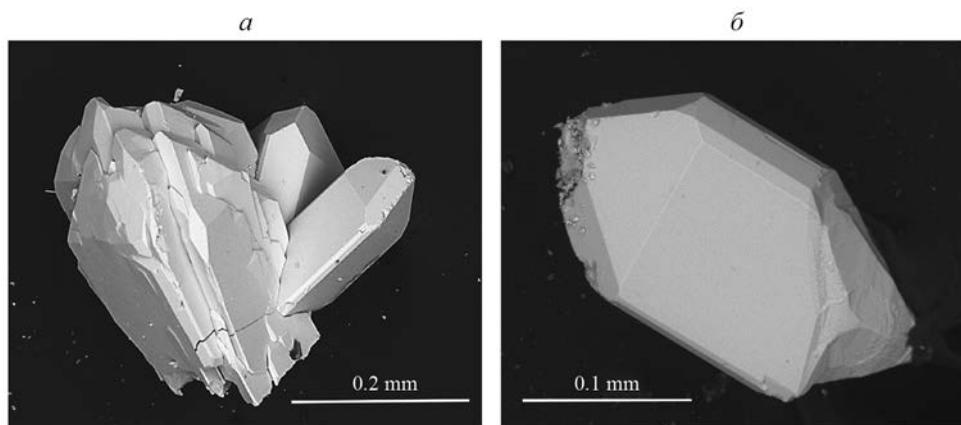


Рис. 1. Морфология кристаллов BaBPO₅: сросток кристаллов (а); монокристалл, использованный для терморентгеновского исследования (б).

Fig. 1. BaBPO₅ crystal morphology: group of crystals (a); single crystal for structural study (b).

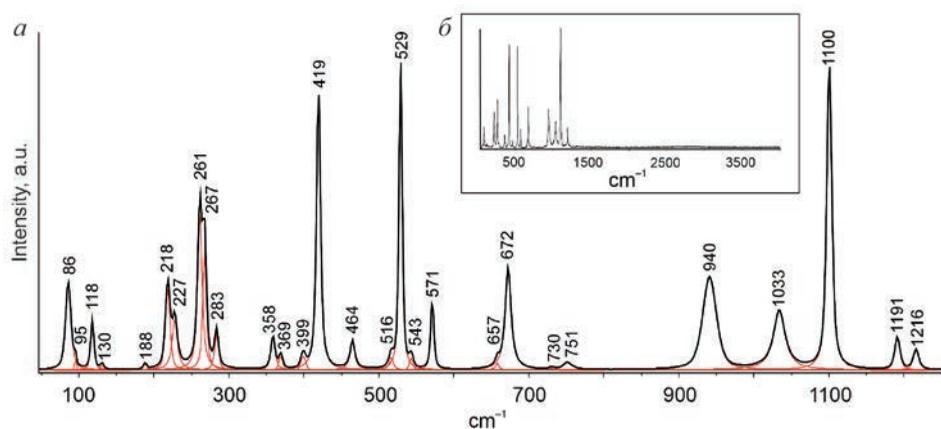


Рис. 2. Рамановский спектр BaVPO_5 в диапазоне $80\text{--}1280\text{ cm}^{-1}$ (а) и во всем диапазоне съемки (б).
 Fig. 2. Raman spectrum of BaVPO_5 in the range $80\text{--}1280\text{ cm}^{-1}$ (a) and in the whole range (b).

ный анализ выявил барий, фосфор и кислород в соотношении 1:1:5. Наличие бора в кристаллах было подтверждено качественно.

Результаты рамановской спектроскопии также подтвердили, что кристаллы соответствуют фазе BaVPO_5 типа стиллуэллита. Наиболее интенсивные пики (419 , 529 , 672 , 940 , 1033 , 1100 cm^{-1}) хорошо согласуются с литературными данными (Shi et al., 1998; Zhang et al., 2017). На основе теоретических расчетов, опубликованных в (Zhang et al., 2017), данные пики были отнесены к колебаниям следующих структурных единиц: PO_4 , VO_4 , VPO_7 . Частоты симметричных и асимметричных колебаний PO_4 равны 1100 и 940 cm^{-1} соответственно. Колебания в области 1033 и 672 cm^{-1} относят к VO_4 и VPO_7 соответственно. В работе (Shi et al., 1998) были опубликованы данные для $\text{Ba}^{10}\text{VPO}_5$ и $\text{Ba}^{11}\text{VPO}_5$. Интересно отметить, что полученные нами спектры имеют промежуточные значения положений пиков, чувствительных к изотопам бора.

Монокристаллическая рентгеновская дифракция BaVPO_5

Рассчитанные параметры элементарной ячейки [$a = 7.1166(1)\text{ \AA}$, $c = 7.0011(1)\text{ \AA}$, $V = 307.07(1)\text{ \AA}^3$] при комнатной температуре близки к ранее опубликованным (ICSD database 2023). Кристаллическая структура была успешно уточнена в пространственной группе $P3_221$ ($RI = 1.42$, $wR2 = 3.39\%$, CIF и CHECKCIF файлы в приложении), что также согласуется с литературными данными (Shi et al., 1998; Pushcharovskii et al., 2002; Pan et al., 2003). В основе структуры лежат спиральные цепочки колец тетраэдров, состоящие из двух тетраэдров VO_4 и одного тетраэдра PO_4 . Атомы бария координируются десятью атомами кислорода, межатомные расстояния в полиэдре составляют от $2.670(2)$ до $2.920(1)\text{ \AA}$ (среднее значение $\langle\text{Ba-O}\rangle = 2.845\text{ \AA}$). Средние и индивидуальные значения длин связей в тетраэдре PO_4 ($\langle\text{P-O}\rangle 1.542$ при разбросе $1.499(2) - 1.585(2)\text{ \AA}$) и VO_4 ($\langle\text{V-O}\rangle 1.482$ при разбросе $1.444(2) - 1.519(2)\text{ \AA}$) находятся в пределах стандартных значений для данных полиэдров ($\langle\text{V-O}\rangle = 1.48$ (Filatov, Bubnova, 2000); $\langle\text{P-O}\rangle = 1.537\text{ \AA}$ (Huminiicki, Hawthorne, 2002)). Судя по полученным рентгеновским данным, структура стиллуэллитоподобного BaVPO_5 стабильна при температурах от -173 до $-800\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3, табл. 1). В данном температурном диапазоне

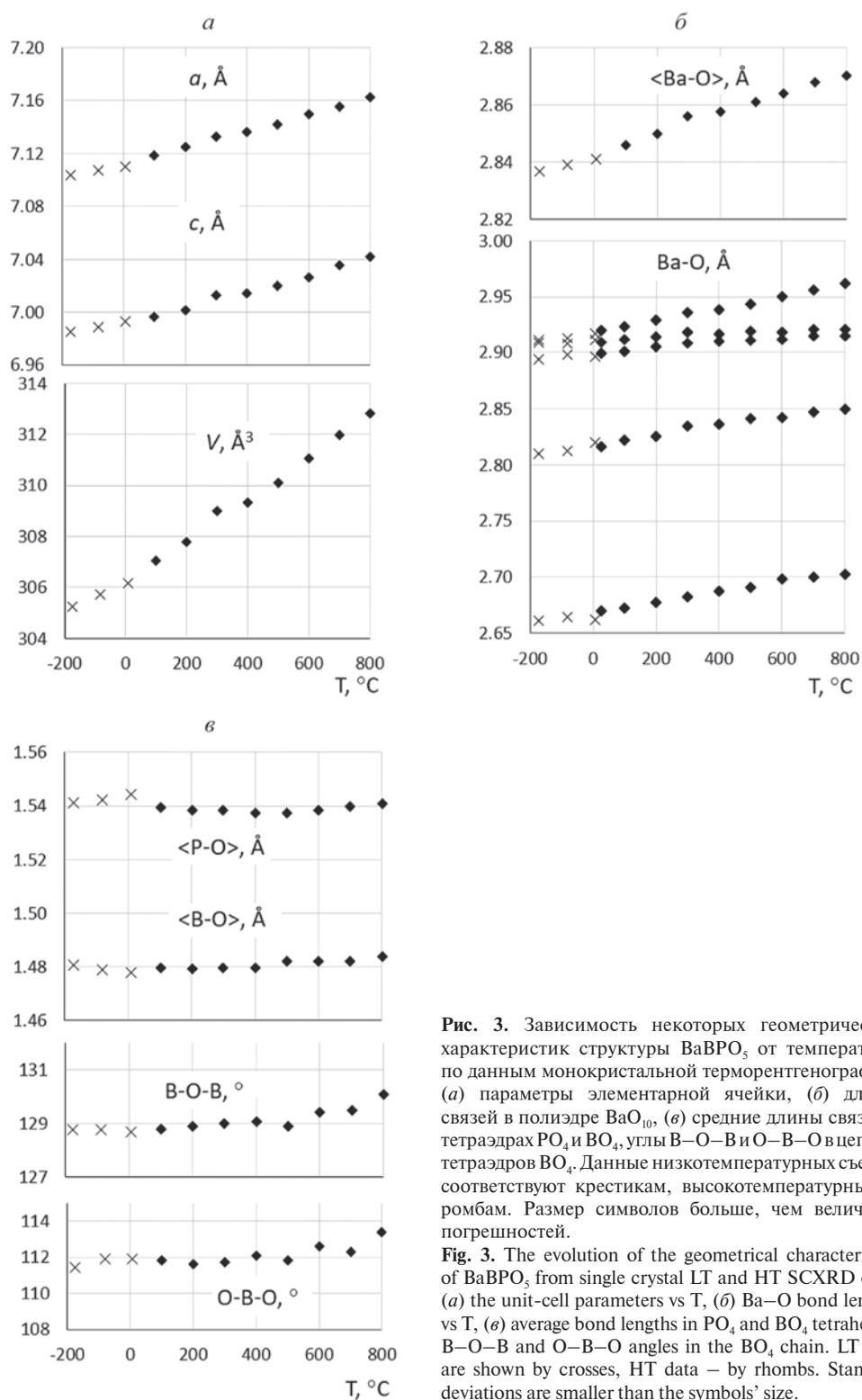


Рис. 3. Зависимость некоторых геометрических характеристик структуры BaBPO_5 от температуры по данным монокристаллической терморентгенографии: (а) параметры элементарной ячейки, (б) длины связей в полиэдре BaO_{10} , (в) средние длины связей в тетраэдрах PO_4 и BO_4 , углы B-O-B и O-B-O в цепи из тетраэдров BO_4 . Данные низкотемпературных съемок соответствуют крестикам, высокотемпературных – ромбам. Размер символов больше, чем величины погрешностей.

Fig. 3. The evolution of the geometrical characteristics of BaBPO_5 from single crystal LT and HT SCXRD data: (a) the unit-cell parameters vs T, (б) Ba-O bond lengths vs T, (в) average bond lengths in PO_4 and BO_4 tetrahedra, B-O-B and O-B-O angles in the BO_4 chain. LT data are shown by crosses, HT data – by rhombs. Standard deviations are smaller than the symbols' size.

не наблюдаются фазовые переходы, а также какие-либо изменения интенсивности теплового расширения. Эволюция параметров элементарной ячейки ВаВРО₅ при нагревании приведена на рис. 3, а. Изменение параметров элементарной ячейки *a* и *c* очень похоже и практически линейно. Такое термическое расширение характерно для высокотемпературной модификации стиллуэллита-(Се) и других фаз семейства, имеющих неполярную пространственную группу симметрии (Krzyszhanovskaya et al., 2023; 2024). Рассчитанные для ВаВРО₅ КТР $\alpha_{11} = \alpha_a = \alpha_b = 8.7(2)$, $\alpha_{33} = \alpha_c = 8.4(2)$, $\alpha_V = 25.8(6) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ также свидетельствуют о близком к изотропному термическому расширению во всем исследованном температурном диапазоне. Проекция фигуры тензора термического расширения ($\alpha_{11} \alpha_{33}$) и соответствующий фрагмент кристаллической структуры ВаВРО₅ представлены на рис. 4, а. Хотя структура данного соединения основана на спиральных цепях из борфосфатных колец, ориентированными вдоль оси 3_2 (направление [001]), анизотропия термического расширения не наблюдается, что, вероятно, обусловлено сильными связями цепочек через полиэдры ВаО₁₀.

Средние расстояния в полиэдрах при различных температурах представлены на рис. 3, б. Очевидно, что небольшие тетраэдры ВО₄ и РО₄ являются термически стабильными, средние расстояния не меняются во всем температурном интервале и составляют 1.48 Å для ВО₄ и 1.54 Å для РО₄, статистическая ошибка составляет менее чем $\pm 0.005 \text{ Å}$ (табл. 1). Жесткость элементарных боратных полиэдров при нагревании доказана в ряде работ, обобщенных Р.С. Бубновой и С.К. Филатовым (Bubnova, Filatov, 2013); термическое поведение фосфатных структурных единиц на атомном уровне менее изучено, хотя ряд работ также подтверждают жесткость тетраэдра РО₄ при нагревании (Hazen et al., 1987; Nakae et al., 1995; Achary, Tiagi, 2004; Gorelova et al., 2023). Более того, в работах (Hazen et al., 1987; Achary, Tiagi, 2004) сообщалось о видимом сжатии структуры при нагревании, вызванном анизотропией тепловых колебаний атомов. Подобный тип сжатия наблюдался также и для боратов (Bubnova, Filatov, 2013).

Таблица 1. Значения параметров элементарной ячейки, *R*-факторов (*RI*) и средних длин связей в полиэдрах ВаО₁₀, РО₄ и ВО₄ в структуре ВаВРО₅ при различных температурах

Table 1. Unit-cell parameters, structure refinement reliability factors (*RI*) and the mean bond lengths in ВаО₁₀, РО₄ and ВО₄ polyhedra of ВаВРО₅ structure at different temperatures

<i>T</i> , °C	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	<i>RI</i> , %	<Ba–O>, Å	<P–O>, Å	<B–O>, Å
–173	7.1035(2)	6.9851(3)	305.25(2)	1.99	2.837(4)	1.542(4)	1.481(8)
–83	7.1070(2)	6.9891(3)	305.72(2)	1.88	2.839(9)	1.542(6)	1.479(9)
7	7.1101(3)	6.9928(3)	306.15(2)	1.67	2.841(8)	1.545(4)	1.478(9)
100	7.1186(2)	6.9965(2)	307.04(2)	1.08	2.846(9)	1.539(5)	1.48(1)
200	7.1248(2)	7.0014(2)	307.80(2)	1.20	2.850(9)	1.538(5)	1.479(7)
300	7.1327(2)	7.0127(2)	308.98(2)	1.16	2.855(6)	1.538(6)	1.48(1)
400	7.1362(2)	7.0141(2)	309.34(2)	1.28	2.858(7)	1.538(6)	1.48(1)
500	7.1421(2)	7.0197(2)	310.10(2)	1.42	2.861(6)	1.538(4)	1.482(7)
600	7.1495(2)	7.0267(2)	311.05(2)	1.51	2.865(7)	1.539(5)	1.482(7)
700	7.1554(2)	7.0355(3)	311.96(2)	2.00	2.868(5)	1.540(5)	1.482(6)
800	7.1621(3)	7.0417(3)	312.82(2)	2.86	2.870(8)	1.541(4)	1.484(6)

Координационный полиэдр бария BaO_{10} изображен на рис. 4, а. Средняя длина связи $\langle \text{Ba}-\text{O} \rangle$ при нагревании заметно меняется от 2.837(4) до 2.870(7) Å (рис. 3, б, табл. 1), что составляет около 1.5% на весь температурный интервал (от -170 до 800 °C) или 0.0012% на 1 °C и приблизительно сопоставимо с приращением вдоль кристаллографических направлений. Таким образом, по-видимому, именно расширение полиэдра бария определяет объемное расширение всей структуры BaVPO_5 (рис. 3, 4). В каркасной структуре $\text{BaGa}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ типа парацельзиана среднее расстояние $\langle \text{Ba}-\text{O} \rangle$ в полиэдре BaO_7 растет при нагреве еще более интенсивно (на 3.8% в интервале $27-1000$ °C) (Gorelova et al., 2024). Индивидуальные значения длин связей в координационном многограннике BaO_{10} BaVPO_5 меняются также равномерно, причем две из пяти независимых связей меняются примерно в 2 раза слабее остальных. Эти контакты связывают барий с двумя атомами кислорода, являющимися мостиковыми между атомами фосфора и бора в трехчленном кольце. Эти же контакты вообще не изменяются в структуре высокотемпературной модификации LaBSiO_5 , и весь полиэдр LaO_{10} меняется гораздо слабее от 2.661(3) до 2.673(5) Å (Krzhizhanovskaya et al., 2024), т. е. менее 0.5% в интервале $230-930$ °C (0.00063% на 1 °C), что также согласуется с заметно меньшими КТР высокотемпературной фазы LaBSiO_5 ($\alpha_a = 5$, $\alpha_c = 6 \cdot 10^{-6}$ °C $^{-1}$). Как указано выше, длины связей внутри тетраэдров меняются очень мало близко к пределам погрешности измерений. Наиболее чувствительными параметрами к общему объемному расширению оказываются углы в цепи из тетраэдров VO_4 , их значения немного увеличиваются (рис. 3, в), хотя нужно заметить, что погрешности измерения углов при высоких температурах также растут, поэтому для подтверждения этого эффекта требуется, по-видимому, более детальный эксперимент.

Сравнительный кристаллохимический анализ термического поведения BaVPO_5 и стиллуэллита-(Ce)

Проекция кристаллических структур BaVPO_5 и CeBSiO_5 в сравнении представлены на рис. 4. Обе структуры образованы цепочками, состоящими из тетраэдров VO_4 и PO_4 или VO_4 и SiO_4 для BaVPO_5 и CeBSiO_5 соответственно. Исследованная в данной работе кристаллическая структура BaVPO_5 полностью упорядочена (рис. 4, а) и имеет неполярную пространственную группу $P3_221$ (Shi et al., 1998; Pushcharovskii et al., 2002; Pan et al., 2003). Цепочки в структуре стиллуэллита-(Ce) частично разупорядочены в связи с расщеплением позиции кислорода в полиэдре VO_4 , что приводит к понижению симметрии CeBSiO_5 и его кристаллизации в сегнетоэлектрической пр. гр. $P3_1$. Как показали исследования *in situ*, BaVPO_5 не терпит превращений при нагревании и расширяется практически изотропно. Данные результаты хорошо согласуются с данными о термической стабильности BaVPO_5 , полученными ранее по результатам спектроскопии при нагревании (Lei et al., 2014; Zhang et al., 2017). Исследование кристаллической структуры CeBSiO_5 при нагревании показало, что процесс порядок – беспорядок является одной из движущих сил, влияющих на обратимый фазовый переход, типичный для стиллуэллитоподобных структур. В случае с BaVPO_5 мы наблюдаем отсутствие как разупорядочения в кристаллической структуре, так и термических фазовых переходов. Более того, сильная анизотропия термического расширения стиллуэллита-(Ce) (рис. 4, б) связана с процессами упорядочения. Полностью упорядоченная структура BaVPO_5 практически не имеет анизотропии теплового расширения, хотя известно, что, например, для силикатов или боратов цепочечные структуры обычно проявляют резкую анизотропию физических свойств (Bubnova, Filatov 2013; Hazen, Downs, 2000). Тетраэдры в обеих структурах термически жесткие; индивидуальные расстояния в них при нагревании не изменяются, однако разупорядочение

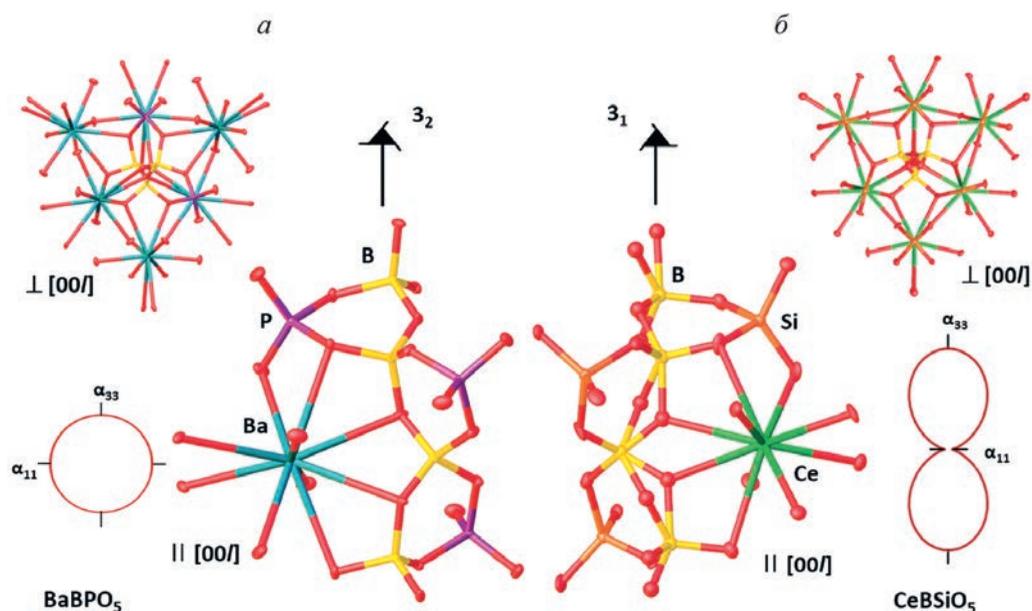


Рис. 4. Кристаллические структуры при комнатной температуре и проекции тензоров термического расширения BaBSiO_5 (а) (настоящая работа) и CeBSiO_5 (б) (Krzhizhanovskaya et al., 2023).

Fig. 4. Room temperature crystal structure and the projection of the figure of thermal expansion coefficients of BaBSiO_5 (this study) comparing to those of CeBSiO_5 (Krzhizhanovskaya et al., 2023).

борокислородной цепи в природной модификации CeBSiO_5 определяет анизотропию ее термического расширения. Природа крупного катиона играет большую роль в характере термического поведения. Так, в сравнении с неполярной высокотемпературной формой LaBSiO_5 ($\alpha_V = 16$) или CeBSiO_5 ($\alpha_V = 19$) объемное расширение BaBPO_5 ($\alpha_V = 25 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) увеличивается при замене более мелкого трехвалентного катиона ($^{IX}\text{R}_{\text{ion}} = 1.27$ (La), 1.25 \AA (Ce)) на двухвалентный барий ($^{IX}\text{R}_{\text{ion}} = 1.53 \text{ \AA}$; Shannon, 1976), при этом общий, практически изотропный характер расширения остается неизменным.

Потенциальные геологические обстановки нахождения BaBPO_5

Среди природных борофосфатов на данный момент обнаружено только два минерала — люнебургит, $\text{Mg}_3[\text{B}_2(\text{OH})_6(\text{PO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sen Gupta et al., 1991) и симанит, $\text{Mn}^{2+}_3\text{B}(\text{OH})_4(\text{PO}_4)(\text{OH})_2$ (Moore, Ghose, 1971; Huminicki, Hawthorne, 2002). Сложные природные борофосфаты с другими анионными группировками ограничены пятью минеральными видами: прощенкоит (Y) $(\text{Y}, \text{REE}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{Mn})_{15}\text{Fe}^{2+}\text{Ca}(\text{P}, \text{Si})\text{Si}_6\text{B}_3(\text{O}, \text{F})_{48}$ (Raade et al., 2008), рабдоборит (V) $\text{Mg}_{12}(\text{V}^{5+}, \text{Mo}^{6+}, \text{W}^{6+})_{1,33}\text{O}_6\{[\text{BO}_3]_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{F}_{2-x}\}$ ($x < 1$) и рабдоборит (W) $\text{Mg}_{12}\text{W}^{6+}_{1,33}\text{O}_6(\text{BO}_3)_6\text{F}_2$ (Pekov et al., 2020), византиевит $\text{Ba}_5(\text{Ca}, \text{REE}, \text{Y})_{22}(\text{Ti}, \text{Nb})_{18}(\text{SiO}_4)_4[(\text{PO}_4), (\text{SiO}_4)]_4(\text{BO}_3)_9\text{O}_{22}[(\text{OH}), \text{F}]_{43}(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ (Sokolova et al., 2010; Pautov et al., 2011) и лаптеваит (Ce) $\text{NaFe}^{2+}(\text{REE}_7\text{Ca}_5\text{Y}_3)(\text{SiO}_4)_4(\text{Si}_3\text{B}_2\text{PO}_{18})(\text{BO}_3)\text{F}_{11}$ (Uvarova et al., 2013). Из них византиевит и лаптеваит-(Ce) обнаружены в массиве Дара-и-Пиоз, где также есть находки стиллуэллита-(Ce). Таким образом, нельзя исключать потенциальное наличие новых борофосфатных минералов в этом районе, особенно с учетом обогащения щелочных пегматитов Дара-и-Пиоз барием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полностью упорядоченная стиллуэллитоподобная кристаллическая структура BaBPO_5 демонстрирует практически изотропное тепловое расширение, определяемое главным образом существенным увеличением полиэдра BaO_{10} при повышении температуры. Мелкие структурные единицы VO_4 и PO_4 слабо изменяются при нагревании, что подтверждает теорию термической стабильности и жесткости этих типов полиэдров, наиболее чувствительными к расширению оказываются углы в цепи из тетраэдров VO_4 . Средний объемный КТР ($26 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) у борофосфата BaBPO_5 заметно больше, чем у боросиликатов CeBSiO_5 и LaBSiO_5 (19 и $16 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ для неполярных высокотемпературных полиморфов), при этом характер изотропного расширения практически не изменяется. Отсутствие беспорядка в кристаллической структуре BaBPO_5 сопровождается отсутствием полиморфных превращений и анизотропии, наблюдаемых в полярных структурных аналогах стиллуэллита-(Ce).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы приносят благодарность ресурсным центрам «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества» и ресурсному центру «Микроскопии и микроанализа» СПбГУ за возможность осуществления инструментальных исследований и вычислений. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (22-27-00430).

**Non-Ambient Crystal Chemistry of Stillwellite-Like BaBPO_5
from Single Crystal XRD Data**

© 2023 г. M. G. Krzhizhanovskaya^{a, b, *}, L. A. Gorelova^a, Yu. O. Kopylova^{a, b},
O. S. Vereshchagin^a, F. Dal Bo^c, D. V. Pankin^a, F. Hatert^c

^a*Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia.*

^b*Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia*

^c*Laboratory of Mineralogy, University of Liège, Belgium*

^{*}*e-mail: krzhizhanovskaya@mail.ru, mariya.krzhizhanovskaya@spbu.ru*

Stillwellite-(Ce) and some its synthetic analogues tend to undergo phase transition from polar (ferroelectric) to nonpolar (paraelectric) modification on heating. However, the reasons for the transition and phase stability remain the subject of scientific debate. Here we present detail studies (scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, Raman spectroscopy and single-crystal X-ray diffraction (SCXRD)) of hydrothermally grown BaBPO_5 isostructural with stillwellite-(Ce). Its thermal behavior was studied by an *in situ* low- (from -173 to $+25$ $^\circ\text{C}$) and high-temperature (HT; 25 – 800 $^\circ\text{C}$) SCXRD. Fully ordered crystal structure of BaBPO_5 (at $T = 25$ $^\circ\text{C}$: trigonal, $P3_221$, $a = 7.1166(1)$ Å , $c = 7.0011(1)$ Å , $V = 307.07(1)$ Å^3 , $R1 = 1.42$ %) does not exhibit any change of symmetry upon cooling / heating unlike natural stillwellite-(Ce). Thermal expansion of BaBPO_5 is almost isotropic ($\alpha_{\min} = 8.4$, $\alpha_{\max} = 8.7 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) despite the chain nature of borophosphate anion. The comparative crystal chemical analysis of HT behavior of cationic polyhedra in the stillwellite-family members is presented.

Keywords: stillwellite, BaBPO_5 , NLO material, thermal expansion, comparative crystal chemistry

REFERENCES

- Achary S.N., Tyagi A.K. Strong anisotropic expansion of cristobalite-type BPO_4 . *J. Solid State Chem.* **2004**. Vol. 177. P. 3918–3926.
- Agakhanov A.A., Pautov L.A., Karpenko V.Yu., Bekenova G.K., Uvarova Yu.A. Orlovite, $\text{KLi}_2\text{TiSi}_4\text{O}_{11}\text{F}$, a new mineral of the mica group. *New Data on Minerals.* 2011. Vol. 46. P. 13–19.

- Agakhanov A.A., Pautov L.A., Sokolova, E., Hawthorne F.C., Karpenko V.Yu., Siidra Oleg I., Muftakhov V.A. Odigitriaite, CsNa₃Ca₃[Si₁₄B₂O₃₈]F₂, a new caesium borosilicate mineral from the Darai-Pioz alkaline massif, Tajikistan: Description and crystal structure. *Miner. Mag.* **2017**. Vol. 81. P. 113–122.
- Bubnova R.S., Filatov S.K. High-temperature borate crystal chemistry. *Z. Krist.-Cryst. Mater.* **2013**. Vol. 228. N. 9. P. 1646.
- Bubnova R.S., Firsova V.A., Filatov S.K. Software for determining the thermal expansion tensor and the graphic representation of its characteristic surface (ThetaToTensor-TTT). *Glass Phys. Chem.* **2013**. Vol. 39. P. 347–350.
- Belokoneva E.L., David W.I.F., Forsyth J.B., Knight K.S. Structures and phase transitions of PrBGeO₅ in the temperature range 20–800 °C. *J. Phys.-Condens. Mat.* **1998**. Vol. 10. P. 9975–89.
- Belokoneva E.L., Shuvaeva V.A., Antipin M.Yu., Leonyuk N.I. Crystal structure of a high-temperature modification of LaBSiO₅, a synthetic analog of stillwellite. *Zh. Neorg. Khimii.* 1996. Vol. 41. P. 1097–1101.
- Burns P.C., Hawthorne F.C., MacDonald D.J., della Ventura G., Parodi G.C. The crystal structure of stillwellite. *Canad. Miner.* 1993. Vol. 31. P. 147–152.
- Dolomanov O.V., Blake A.J., Champness N.R., Schroder M. OLEX: new software for visualization and analysis of extended crystal structures. *J. Appl. Crystallogr.* **2013**. Vol. 36. P. 1283–1284.
- Filatov S.K., Bubnova R.S. Borate crystal chemistry. *Physics and Chemistry of Glasses.* **2000**. Vol. 41. N. 5. P. 216–224.
- Ewald B., Huang Y.-X., Kniep R. Structural chemistry of borophosphates, metalborophosphates, and related compounds. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**. Vol. 633. P. 1517–1540.
- Gorelova L.A., Vereshchagin O.S., Aslandukov A., Aslandukova A., Spiridonova D., Krzhizhanovskaya M., Kasatkin A., Dubrovinsky L. Hydroxylherderite (Ca₂Be₂P₂O₈(OH)₂) stability under extreme conditions (up to 750 °C/100 GPa). *J. Amer. Ceram. Soc.* **2023**. Vol. 106. P. 2622–2634.
- Hazen R.M., Finger L.W., Agrawal D.K., McKinsty H.A., Perrotta A.G. High-temperature crystal chemistry of sodium zirconium phosphate (NZP). *J. Mater. Res.* **1987**. Vol. 2. P. 329–337.
- Hazen R.M., Downs R.T. High-Temperature and High Pressure Crystal Chemistry. *Rev. Miner. Geochem.* **2000**. Vol. 41.
- Hirtopan P., Andersen C.J., Fairhurst J.R., Jakab G. Allanite-(Ce) and its associations, from the Ditrau alkaline intrusive massif. *Proc. Rom. Acad., Series B.* **2013**. Vol. 15. P. 59–74.
- Huminicki D.M.C., Hawthorne F.C. The Crystal Chemistry of the Phosphate Minerals, *Rev. Miner. Geochem.* **2002**. Vol. 48. N 1. P. 123–253.
- Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). **2023**.
- Juwhari H.K., White W.B. Luminescence of rare earth borosilicates with the stillwellite and related structures. *Mater. Lett.* **2010**. Vol. 64. N 15. P. 1751–1754.
- Kniep R., Gözel G., Eisenmann B., Röhr C., Asbrand M., Kizilyalli M. Borophosphates – a neglected class of compounds: Crystal structures of M^{II}[BPO₃] (M^{II} = Ca, Sr) and Ba₃[BP₃O₁₂]. *Angew. Chem.* **1994**. Vol. 106. P. 791–793.
- Krzhizhanovskaya M.G., Kopylova Yu.O., Obozova E.D., Zalesskii V.G., Lushnikov S.G., Gorelova L.A., Shilovskikh V.V., Ugolkov V.L., Britvin S.N., Pekov I.V. Thermal evolution of stillwellite, CeBSiO₅, a natural prototype for a family of NLO-active materials. *J. Solid. State Chem.* **2023**. Vol. 318. No 123786.
- Krzhizhanovskaya M.G., Vereshchagin J.S., Kopylova Yu.O., Gorelova L.A., Pankin D.V., Yukhno V.A., Vlasenko N.S., Bocharov V.M., Britvin S.N. The structural origin and boundaries of thermal transitions in stillwellite-type LnBSiO₅. *Opt. Mater.* **2024**. Vol. 147. 114651.
- Lei B., Jing Q., Yang Z., Pan S. Anomalous second-harmonic generation response in SrBPO₃ and BaBPO₃. *J. Mater. Chem. C.* **2015**. Vol. 3. P. 1557–1566.
- McAndrew J., Scott T.R. Stillwellite, a new rare-earth mineral from Queensland. *Nature.* **1955**. Vol. 176. P. 509.
- Mutailipu M., Poeppelmeier K.R., Pan S. Borates: A rich source for optical materials. *Chem. Rev.* **2021**. Vol. 121. P. 1130–1202.
- Moore P.B., Ghose S. A novel face-sharing octahedral trimer in the crystal structure of Seamanite. *Amer. Miner.* **1971**. Vol. 56. P. 1527–1538.
- Nakae H., Kihara K., Hirano S. The crystal structure of the quartz-type form of GaPO₄ and its temperature dependence. *Z. Krist.* **1995**. Vol. 210. P. 746–753.
- Neumann H., Bergstøl S., Nilssen B. Contributions to the mineralogy of Norway. No. 34. Stillwellite in the Langesundfjord nepheline syenite pegmatite dykes. *Norsk Geologisk Tidsskrift [Norweg. J. Geol.]* **1966**. Vol. 46. P. 327–334.
- Onodera A., Belov A.A., Taraskin S.A., Yamashita H., Uesu Y. Thermal and dielectric properties of a new ferroelectric LaBGeO₅. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1992**. Vol. 62. P. 4311–15.
- Pan S., Wu Y., Fu P., Zhang G., Wang G., Guan X., Du C., Chen C. The growth of BaBPO₅ crystals from Li₄P₂O₇ flux. *J. Cryst. Growth.* **2002**. Vol. 236. P. 613–616.

Pan S., Wu X., Fu P.Z., Guochun G., Chenxia Du C., Chuangyan C., Zhang H., Liu Q., Chen X., Yang J., Zhuang W., Rao G. Study on the growth, structure of nonlinear optical crystal BaBPO₅, *Rengong Jingti Xuebao*. **2003**. Vol. 32. P. 281–285.

Pautov L.A., Agakhanov A.A., Sokolova E.V., Hawthorne F., Karpenko V.Yu. Byzantievite, Ba₃(Ca,REE,Y)₂₂(Ti,Nb)₁₈(SiO₄)₄[(PO₄),(SiO₄)₄](BO₃)₉O₂₁[(OH),F]₄3(H₂O)_{1,5}, a new mineral. *New Data on Minerals*. **2011**. Vol. 46. P. 5–12.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Koshlyakova N.N., Belakovskiy D.I., Agakhanov A.A., Sidorov E.G., Rhabdovorite-(V), rhabdovorite-(Mo) and rhabdovorite-(W): a new group of borate minerals with the general formula Mg₂M₁₃/O₆[(BO₃)_{6-x}(PO₄)_xF_{2-x}] (M=V⁵⁺, Mo⁶⁺ or W⁶⁺ and x < 1). *Phys. Chem. Minerals*. **2020**. Vol. 47. P. 44.

Petersen O.V. List of all minerals identified in the Ilímaussaq alkaline complex, South Greenland. *Geol. Greenland Surv. Bull.* **2001**. Vol. 190. P. 25–35.

Pushcharovskii D.Yu., Gobechiya E.R., Pasero M., Merlino S., Dimitrova O.V. Hydrothermal synthesis and crystal structures of (Li, Ba)-nanoborate, LiBaB₉O₁₅, and Ba-borophosphate, BaBPO₅. *J. Alloy. Compd.* **2002**. Vol. 339. P. 70–75.

Raade G., Grice J.D., Erambert M., Kristiansson P., Witzke T. Proshchenkoite-(Y) from Russia – a new mineral species in the vicanite group: descriptive data and crystal structure. *Miner. Mag.* **2008**. Vol. 72. P. 1071–1082.

Shannon R.D. Revised Effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. A*. **1976**. Vol. 32. 751–767.

Sen Gupta P.K., Swihart G.H., Dimitrijevic R., Hossain M.B. The crystal structure of lueneburgite, Mg₃(H₂O)₆(B₂(OH)₆(PO₄)₂). *Amer. Miner.* **1991**. Vol. 76. P. 1400–1407.

Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* **2015**. Vol. 71. P. 3–8.

Shi Y., Liang J.-K., Zhang H., Yang J.-L., Zhuang W.D., Rao G.-H. Crystal structure and vibrational spectra studies of stillwellite compounds NdBSiO₅. *J. Alloy. Compd.* **1997**. Vol. 259. P. 163–169.

Sokolova E., Hawthorne F.C., Pautov L.A., Agakhanov A.A. Byzantievite, Ba₃(Ca,REE,Y)₂₂(Ti,Nb)₁₈(SiO₄)₄[(PO₄),(SiO₄)₄](BO₃)₉O₂₁[(OH),F]₄3(H₂O)_{1,5}: the crystal structure and crystal chemistry of the only known mineral with the oxyanions (BO₃), (SiO₄) and (PO₄). *Miner. Mag.* **2010**. Vol. 74. P. 285–308.

Sørensen H. (Eds.): The Ilímaussaq alkaline complex, South Greenland: status of mineralogical research with new results. *Geol. Greenland Surv. Bull.* **2001**. Vol. 190. 167 p.

Stefanovich S.Yu., Mill B., Sigaev V.N. Processing and characterisation of ferro/piezoelectrics in the stillwellite family. *Ferroelectrics*. **1997**. Vol. 201. P. 285–294.

Uvarova Y.A., Sokolova E., Hawthorne F.C., Agakhanov A.A., Karpenko V.Y., Pautov L.A. The crystal structure of laptevitte-(Ce), NaFe²⁺(REE₇Ca₅Y₃)(SiO₄)₄(Si₃B₂PO₁₈)(BO₃)F₁₁, a new mineral species from the Darai-Pioz alkaline massif, Northern Tajikistan. *Z. Kristallogr.-Cryst. Mater.* **2013**. Vol. 228. P. 550–557.

Voronkov A.A., Pyatenko Y.A. X-ray diffraction study of the atomic structure of stillwellite CeBO[SiO₄]. *Sov. Phys. Cryst.* **1967**. Vol. 12. P. 214–220.

Zhang J., Wang D., Zhang D., Zhang Q., Sun D., Yin S. In situ investigation of BaBPO₅ crystal growth mechanism by high-temperature Raman spectroscopy. *J. Mol. Struct.* **2017**. Vol. 1138. P. 50–54.

ИСТОРИЯ НАУКИ

**ИСКОПАЕМЫЕ СМОЛЫ АРКТИЧЕСКИХ ТЕРРИТОРИЙ
ДАНИИ, КАНАДЫ, США И НОРВЕГИИ: К ИСТОРИИ ИЗУЧЕНИЯ**

© 2023 Д. чл. О.В. Мартиросян

Геологический институт РАН, Пыжевский пер., 7, Москва, 119017 Россия

**e-mail: mov@ginras.ru*

Поступила в редакцию: 05.07.2023 г.

После доработки: 14.10.2023 г.

Принята к публикации: 27.12.2023 г.

В статье представлен обзор современных знаний о первых находках ископаемых смол на арктических территориях Дании, Канады, США и Норвегии. На основе малоизвестных и фрагментарных многоязычных документов кратко дана история их изучения, отмечено первенство исследователей, упоминавших об ископаемых смолах, приведены местонахождения и разновидности ископаемых смол, дана оценка уровня их изученности. Сведения о находках ископаемых смол зарубежной Арктики позволят расширить имеющуюся базу данных по смолам, а углубленное изучение их физических и химических особенностей и условий образования будет способствовать уточнению классификационных признаков.

Ключевые слова: Арктика, ископаемые смолы, шрауфит, ретинит, янтарь, Дания, Канада, США, Норвегия

DOI: 10.31857/S0869605524020094, **EDN:** RLYEAO

ВВЕДЕНИЕ

Согласно преобладающему в международно-правовой науке определению, Арктика – регион, расположенный в северной части Земли и включающий в себя центральную часть Северного Ледовитого океана (СЛО), окружающие его региональные и арктические моря и районы суши, расположенные к северу от Северного полярного круга (Berkman, Vylegzhanin, 2013). Однако общепринятых границ Арктики не существует. Одним из множества критериев включения северных территорий в состав арктического региона является их непосредственный выход к СЛО (Лукин, 2017). На этом основании арктическими государствами являются пять стран: Российская Федерация (РФ), Дания, Канада, Соединенные Штаты Америки (США), Норвегия. При этом каждая страна самостоятельно определяет критерии границ арктических зон и формирует понятие «Арктика» (Armstrong et al., 1978). Дания включает в арктические территории о. Гренландия и Фарерские о-ва (*Denmark*, 2011). Канада – территории Юкон, Нунавут, Северо-Западные территории и Лабрадор, частично северные районы провинций Британская Колумбия, Альберта, Саскачеван, Манитоба, Онтарио, Квебек (*Northern Residents...*, 2007). Основание считать США арктическим государством вытекает из того, что к СЛО выходит побережье штата Аляска. США определяют границу арктического региона по границам боро (округов), географически расположенных к северу от Полярного круга и прилегающих к Берингову проливу и Берингову морю (боро Норт-Слоп, Северо-Западное арктическое боро,

неорганизованное боро Ном), а также цепь Алеутских островов, поскольку в США принято проводить границу Арктики по июльской изотерме 10 °С (*National...* 2013). В арктические владения Норвегии входят архипелаг Шпицберген, о. Ян-Маен, губернии Нурланд, Тром-ог-Финнмарк (*The Norwegian*, 2017).

На протяжении многих столетий Арктика хранила свои природные тайны, но находились смельчаки, которых привлекало исследование ее просторов, полезных ископаемых, в том числе и ископаемых смол (ИС). ИС — это продукты трансформации экссудатов хвойных деревьев, существовавших на Земле миллионы лет назад. Они сохранились до наших дней в основном за счет процессов полимеризации и сшивания соединений, происходящих во время их диагенетических и/или катагенетических изменений. Термин «amber» — «янтарь» в иностранной литературе в основном используется для наименования любых минералогических видов ИС. В узком смысле под «янтарем» понимают только сукцинит, который распространен преимущественно на юго-западном побережье Балтийского моря. По правилам научной терминологии в минералогии недопустимо использование одного и того же термина для обозначения веществ, имеющих различное химическое строение, многие из которых не имеют общих черт с сукцинитом (Andersen, Crelling, 1995). Поэтому для остальных разновидностей (которых более 100) целесообразно использовать термин «ископаемые смолы» — «fossil resin». Ранее автором проведен анализ свидетельств о первых находках ИС на арктической территории РФ (Мартиросян, 2020). Поэтому данная тема для зарубежной Арктики выделена в качестве отдельной. В имеющихся работах редко приводятся история находок ИС и имена первооткрывателей (Fraquet, 1987; Poinar, 1992; Poulin, Helwig, 2016). Факты разбросаны по многочисленным книгам и отчетам, не всегда легко доступным. В работе впервые в обобщенном виде собрана редкая разрозненная многоязычная литература о находках ИС на арктической территории государств, имеющих выход к Северному Ледовитому океану. Дана оценка уровня их изученности. Обзор не претендует на полноту, лишь намечает некоторые районы распространения ископаемых смол. Сведения по истории изучения находок ИС зарубежной Арктики сведены в табл. 1.

МЕСТОНАХОЖДЕНИЯ ИСКОПАЕМЫХ СМОЛ И ИХ ИЗУЧЕННОСТЬ

Местонахождения ископаемых смол **Дании** (о. Гренландия). Первые письменные упоминания об ИС привел немецкий полярный исследователь К. Гизеке (Karl Ludvig Giesecke, 1761–1833). Он собрал образцы в 1811 г. во время путешествия по Гренландии в 1806–1813 гг. Описывая бурый уголь с о. *Заячьего* (рис. 1, а 1), указал, что в нем содержится «медово-желтый янтарь» (Giesecke, 1816, p. 13). О нахождении зерен ИС на *полуострове Нууссуак* в районе *Атанекердлук* (рис. 1, а 2) впервые упомянул в 1852 г. датский путешественник Х. Ринк (Hinrich Johannes Rink, 1819–1893), проводивший геологические и гляциологические исследования. Он отметил, что большое количество ИС находилось в сильно блестящем угле (Rink, 1852). В 1867 г. английский путешественник Э. Уимпер (Edward Whymper, 1840–1911) подтвердил находку в этом районе, написав, что среди ископаемых растений, древесных сучьев совместно с бурым углем встречались «небольшие кусочки янтаря, самый крупный из которых был размером с обычную горошину» (Whymper, 1869, p. 5). В 1897 г. во время арктической экспедиции Р. Пири (Robert Edwin Peary, 1856–1920) датский геолог К. Стенструп (Knud Johannes Vogelius Steenstrup, 1842–1913) сообщил о находке ИС на противоположной стороне полуострова Нууссуак, в районе *мыса Экоргфат* (рис. 1, а 3) (White, Schuchert, 1897). Совместно с бурым углем, древесиной и обугленными растениями зерна ИС были найдены в нескольких восточных районах о. *Диско*. В 1811 г. Ч. Гизеке первым упомянул, что в районе *Кудлисам* (рис. 1, а 4) «Обычный бурый уголь чередуется с битуминозной древесиной. Янтарь определенно смешивается с обоими» (Giesecke, 1878, p. 262). В 1867 г. Э. Уимпер подтвердил его находку и указал новые места.

Таблица 1. Ископаемые смолы Арктических территорий Дании, Канады, США, Норвегии
 Table 1. Fossil resins from the Arctic territories of Denmark, Canada, the USA and Norway

Дата	Автор первого упоминания	Местонахождение	Описание	Возраст	Вид	Возможная ботаническая принадлежность	Вмещающая порода
1	2	3	4	5	6	7	8
Дания (о. Гренландия)							
1811	К.Л. Гизеке	о. Заячий	Округлые до 1,5 см хрупкие зерна от оранжево-красного до бурого цвета	Мел / палеоген	Шрауфит седарит, валховит	<i>Pinaceae</i>	Бурый уголь
1858	Х. Ринк	о. Диско, Куллисат П-ов Нуусуак, Атанекулдук	Мелкий, с горошину	Миоцен	–	–	Бурый уголь
1867	Э. Уимпер	о. Диско: Унартуварсок Уярасукумиток, Флаккерхук, Кекергарсуак	–	Мел / палеоген	–	<i>Sequoia</i> <i>Taxodium</i>	–
1868	К.Й.Ф. Стенструп	П-ов Нуусуак, мыс Экорфат	–	–	–	–	Уголь
Канада							
Территория Юкон							
1887	Д.М. Доусон	р. Френсис	–	–	–	–	Бурый уголь
1898	С.Ф. Эммонс	ручей Коул-Крик	Оранжевый, от 1 до 5 мм, выветренный	Мел / палеоген	I b*	<i>Metasequoia</i>	Бурый уголь
1904	Р.Д. МакКоннелл	ручей Клифф-Крик	–	–	–	–	–
Территория Нунавут							
1962	Р.Л. Кристи	о. Элсмир, восточная часть оз. Хейзен	Лимонно-желтый до коричневого, хрупкий, до 1–3 мм	Эоцен	I d*	<i>Pseudolarix</i>	Уголь

Таблица 1. Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8
1963	Ю.О. Фортъе	о. Элсмир, Вендом-Фьорд	Неправильные шарики	Мел / палеоцен	—	<i>Taxodiaceae, Metasequoia</i>	Уголь
1973	М. Кук	о. Элсмир, северо-восточная и северная часть оз. Хейзен	Шарики размером от 5 до 15 мм	Эоцен	I d*	<i>Pseudolarix</i>	Уголь
1988	Рэй Дэй	о. Аксель-Хейберг Геологические холмы	Шарики золотисто-коричневые, 5–40 мм	Эоцен	I b* I d*	<i>Metasequoia, Pseudolarix</i>	—
1996	В.Д. Калкрейт	о. Элсмир, Угольный Фьорд	—	Палеоцен / эоцен	—	—	Уголь
2012	О' Доннелл	Полуостров Фосхайм Страткона-фьорд	Сильно выветренные шарики от 3 мм до 10 см	—	—	—	Уголь
Северо-Западные территории							
2011	Р. Тапперт	Трубка “Жираф”	Непрозрачный, оранжевый	Эоцен	I b*	<i>Metasequoia</i>	Торф, древесина
2012	А.П. Вольф	Трубка “Панда”	Непрозрачный, оранжевый	Эоцен	I b*	<i>Metasequoia</i>	Ископаемая древесина
Соединенные Штаты Америки							
Неорганизованное боро Западные Алеутские острова							
1768–69	М.Д. Левашов	о. Уналакша	—	—	—	—	—
1827	А.Ф. Постельс	о. Уналакша, залив Памстон	Темный	—	—	—	—

Таблица 1. Окончание

1	2	3	4	5	6	7	8
1840	И.Е. Вениаминов	о. Уналакша, вулкан Макушин	—	—	—	—	—
1891	У.Х. Долл	о. Умнак, водопад Игидгм ситхан	—	—	—	—	—
1945	Д. Херли	ручей Чикаго	—	—	—	—	Уголь
Северо-Западное арктическое боро							
Боро Норг-Слоп							
1881–83	Дж. Мердок	мыс Барроу	Мелкие зерна до 5 мм	—	—	—	—
1919	Э. де К. Леффингвелл	Заливы Харрисон и Смит	—	—	—	—	—
1955	Р.Л. Усингер, Р.Ф. Смит	р. Колвилл, утес Ни нулек, р. Как, р. Омалик, р. Пугник, р. Метик, р. Авалик, р. Кетик, р. Каолак, ручьи Кей и Мэйб	Мелкие зерна до 5 мм, от светло-зелено-желтого до темно-красного и почти черного	Мел	—	<i>Taxodiaceae, Agatis (Araucariaceae)</i>	Уголь, углеродистый сланец
Норвегия							
1843	Й. Валь	Бухта Скилвика	Округлые зерна до 5 мм	Олигоцен/палеоцен	Семейство ретинитов	<i>Metasequoia Sequoia</i>	Алевролиты, уголь
2011	Д. Азар	г. Лонгйир	Хрупкие зерна до 3 мм, темно-оранжевого цвета	—	Семейство ретинитов	—	Песчаник, глина
—	—	п. Баренцберг	—	—	—	—	Уголь

Примечание. Знак — — нет данных, * — по Anderson, Crelling, 1995; Poulin, Helwig, 2016

Зерна были найдены им у населенных пунктов *Унартуварсока* (рис. 1, а 5), *Уджарарсусук* (рис. 1, а 6) и на побережье между *Флаккерхуком* (рис. 1, а 7) и *Кекертарсуак* (рис. 1, а 8) (Whymper, 1869). Кроме того, зерна ИС он получил от туземцев, которые нашли их в районе *Исунгоак* (рис. 1, а 9). Он отметил, что она «нигде не встречалась в изобилии» (Whymper, 1869, p. 5).

Изученность ископаемых смол о. Гренландия, к сожалению, недостаточна. Только смола с о. Заячьего исследована несколько лучше, по сравнению с другими находками. В 1866 г. венгерский химик-технолог В. Варта (Wartha Vince, 1844–1914) первым привел описание ИС с о. Заячьего – «размером от горошины до просяного зерна и даже мельче; он медово-желтого до беловато-желтого и гиацинтового-красного цвета, имеет удельный вес 1.057». Он предположил, что «наличие янтарной кислоты делает весьма вероятным, что эта смола является настоящим янтарем» (Wartha, 1866, p. 286). Во время экспедиции 1870 г. в Гренландию шведский геолог Н. Норденшельд (Nils Adolf Erik Nordenskiöld, 1832–1901) собрал ИС на о. Заячьем и передал их финскому химику Й. Хиденюсу (Johan Jakob Chydenius, 1836–1890). Он их кратко описал, привел элементный анализ и поведение при нагревании. Это были округлые хрупкие зерна (до 1.5 см), непрозрачные, от оранжево-красного до бурого цвета, включенные в бурые угли. Он считал, что смола с о. Заячьего – не янтарь (сукцинит), а ретинит. По химическим свойствам она схожа с ретинитом р. Мезени (Архангельская область) и Аляски (п-ов Кенай), но отличается высоким содержанием кислорода (17–20%) и наличием небольшого количества янтарной кислоты (Chydenius, 1875). В 1936 г. образцы с о. Заячьего были диагностированы как «гренландский шрауфит» (Орлов, Успенский, 1936). Всю собранную коллекцию ископаемых растений с о. Диско Э. Уимпер привез в Британский музей в Лондоне. Швейцарский палеоботаник О. Геер (Oswald von Heer, 1809–1883), изучив этот материал, сделал вывод, что, поскольку самыми распространенными деревьями на острове были *Sequoia Couttsiae* и болотный кипарис *Taxodium districhum miocenium*, то они были вероятными смолопроизводящими деревьями, которые росли здесь на болотистой почве (Heer, 1869). Имеются единичные результаты инфракрасной спектроскопии (ИКС) и термического анализа образца из Уджарарсусук (о. Диско) (Broughton, 1974). Немецкий химик Г. Штедлер (Georg Andreas Karl Städelер, 1821–1871) обнаружил, что свойства ИС о. Заячьего и о. Диско схожи. Они «имеют удельный вес 1.057, нерастворимы в воде, растворимы в винном спирте и эфирах, плавятся при нагревании, приобретая запах горящего янтаря. Пары слабо окрашиваются в коричневый цвет (следы серы), сухая перегонка дала янтарную кислоту» (Heer, 1868, p. 7). Но перечисленные физические и химические свойства не позволяют достоверно утверждать об их схожести, поскольку данные критерии не являются диагностическими. В 1988 г. В. Катинас отнес ИС из Гренландии (без точной привязки) к валховиту, возможный ботанический источник – *Pinaceae* (Kosmowska-Ceranowicz, Pielinska, 2018). В 1999 г. образцы с о. Заячьего с помощью ИКС были отнесены к *сedarumy* (Kosmowska-Ceranowicz, 1999). Результаты пиролитической газовой хроматографии образца ИС из Музея естественной истории в Карлсруэ (маркировка Гренландия, без точной привязки) показали его сходство с «уральским янтарем» (Heck, 1999). Как известно, на Урале встречаются ИС относящиеся как к группе ретинитов, так и шрауфит (Мартирисян, 2020). Нет единой точки зрения о возрасте ИС Гренландии. Есть мнения, что они приурочены к меловым (Langenheim, 1969) или палеогеновым отложениям (Kosmowska-Ceranowicz, 1999).

Самыми первыми коллекционерами ИС на арктической территории **Канады** были племена инуитов, которые изготавливали из них бусы (Maxwell, 1960).

Территория Нунавут. Во время многочисленных экспедиций Дж. Нареса (1875–1876), А. Грили (1881–1883), О. Свердрупа (1898–1902) и Р. Пири (1898–1912) на Канадский Арктический архипелаг, в основном проводивших географические исследования, было накоплено много геологической информации, но до середины 20 в.

о находках ИС не упоминалось. Начиная с 1950 г. Геологическая служба Канады приступила к тщательному картированию северных территорий. В 1955 г. в результате первой крупномасштабной геологической съемки (проект «Операция Франклин») было указано на находки ИС в пластах угля формации Юрика-Саунд (Eureka Sound Formation) в верховьях Вендом-фьорда на юго-западном побережье о. Элсмир (рис. 1, б 1). «Янтарь в виде неправильных шариков встречается в некоторых глинистых горизонтах, а также в некоторых пластах угля» (Fortier et al., 1963, p. 353). Совместно с ИС встречаются углефицированные ископаемые растения, включая ископаемую древесину в основном *Taxodiaceae* и *Metasequoia* верхнемелового / палеогенового возраста (Fortier et al., 1963). В 1962 г. в отчете Геологической службы Канады упоминалось о находке ИС в слоях лигнита и бурого угля в формации Юрика-Саунд на восточном побережье о. Элсмир, вдоль берега в восточной части оз. Хейзен (рис. 1, б 2). «Неболь-

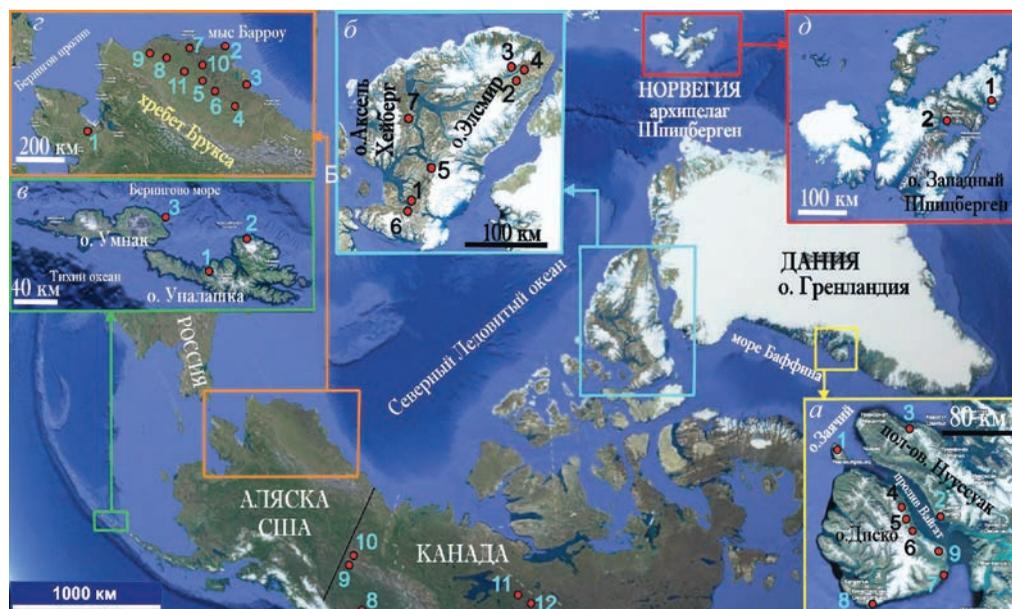


Рис. 1. Места находок ископаемых смол: а) Дания (Гренландия): 1. о. Заячий; 2. Атанекердлук; 3. мыс Экоргфат; 4. Кудлилат; 5. Унартуварсок; 6. Уджарарусук; 7. Флаккерхук; 8. Кекертарсуак; 9. Исунгоак; б) Канада, о. Элсмир: 1. Вендом-фьорд; озеро Хейзен; 2. восточная часть; 3. северо-восточная часть; 4. северная часть; 5. Страткона-фьорд; 6. Угольный-фьорд; 7. о. Аксель-Хейберг; 8. р. Франсес; 9. ручей Угольный; 10. ручей Клифф; 11. трубка «Жираф»; 12. трубка «Панда»; в) Аляска (США): о. Уналашка: 1. бухта Памстон; 2. вулкан Макушин; о. Умнак: 3. п. Егорковское; г) Аляска (США): 1. Ручей Чикаго; 2. Мыс Барроу; 3. Между заливами Харрисон и Смит; 4. р. Чэндлер; 5. Ручей Уизел-Крик; 6. Утес Нинулек Блафф; 7. рр. Кетик, Каолак, Как; 8. р. Пугник; 9. р. Омалик; 10. Ручьи Кей и Мэй; 11. рр. Метик и Авалик; д) Норвегия, о. Западный Шпицберген: 1. Бухта Скилвика; 2. г. Лонгйир.

Fig. 1. Locations of fossil resin: а) **Denmark (Greenland)**: 1. Hare Island; 2. Atanekerdluk; 3. Cape Ekorgfat; 4. Qutdlissat; 5. Unartuvarsok; 6. Ujararsusuk; 7. Flakkerhuk; 8. Qeqertasuag; 9. Issungoak; б) **Canada**, Ellesmere Island: 1. Vendom Fiord; Lake Hazen; 2. East part; 3. North-Eastern part; 4. North part; 5. Strathcona Fiord; 6. Stenkul Fiord; 7. Axel Heiberg Island; 8. Frances river; 9. Coal Creek; 10. Cliff Creek; 11. Giraffe pipe; 12. Panda pipe; в) **Alaska (USA)**: Unalaska Island: 1. Pumicestone bay; 2. Makushin volcano; Umnak Island: 3. Yegorkoffski. г) **Alaska (USA)**: 1. Chicago Creek; 2. Point Barrow; 3. Between Harrison Bay and Smith Bay; 4. Chandler River; 5. Weasel Creek; 6. Ninuluk Bluff; 7. Rivers Ketic, Kaolak, Kuk; 8. Pungnik River; 9. Omalik River; 10. Kay Creek and Maybe Creek; 11. Metic and Avalic River; д) **Norway**: Western Svalbard Island: 1. Skilvik Bay; 2. Longyearbyen.

шие сфероидальные конкреции хрупкого, лимонно-желтого янтаря встречаются разрозненно вдоль плоскостей залегания в угле. Диаметр конкреций обычно составляет от 1 до 3 мм, но многие из них имеют вытянутую форму и длину от 5 до 10 мм» (Christie, 1962, p. 11). «Желтые, красные и коричневые куски янтаря достигают 1 дюйма в диаметре и заметны на фоне черных обломков угля» (там же, p. 14). Кроме того, зерна (2 см в длину и 1.5 см в ширину) ИС встречаются на пляжах в *северо-восточной части оз. Хейзен* (рис. 1, б 3) и в угольных пластах, обнажившихся на *северной стороне оз. Хейзен* между рр. Аббе и Гилман (рис. 1, б 4) (Кус, 1973). Образцы ИС с оз. Хейзен были собраны только в конце 1980-х – в начале 1990-х гг. сотрудником Канадского института охраны природы Ч. Гручи без указания точного места и хранятся в коллекциях данного музея и в Канадском историческом музее. Образцы представлены яйцевидными шариками размером от 5 до 15 мм в длину (Gruchy, 1990; Poulin, Helwig, 2016). На внешней поверхности имеется немного зернистой корки. Датируются эоценом (McIver, Basinger, 1999). Сообщение о находке ИС есть в отчете компании Канада Уголь, которая проводила геологоразведку и поиск угля на *полуострове Фосхайм (о. Элсмир)* (рис. 1, б 5). В районе *Страткона-фьорд* пласты угля «содержат янтарь в виде очень мелких 3 мм бусин, некоторые куски янтаря могут достигать 10 см в размере, но они сильно выветрились и не представляют коммерческой ценности» (O' Donnell, 2012, p. 23). ИС совместно с ископаемой древесиной была обнаружена в *Угольном Фьорде на юге о. Элсмир* (рис. 1, б 6) в прослоях угля формации Маргарет позднепалеоценового / раннеэоценового возраста (Kalkreuth et al., 1996). ИС находили на *о. Аксель Хейберг* (рис. 1, б 7) в районе ископаемого леса, обнаруженного в 1985 г. В 1988 г. Р. Дэйем были собраны образцы ИС в окаменелых пнях в виде мелких золотисто-коричневых шариков от 5 до 40 мм в длину. Поверхность шариков хрупкая, зернистая и выветрившаяся (Day, 1991). Совместно с ИС обнаружены остатки исключительно хорошо сохранившихся болотно-лесных сообществ с преобладанием *Taxodiaceae*, *Metasequoia sp.*, *Pseudolarix sp.* (Anderson, Crelling, 1995). ИС датируется эоценом (McIver and Basinger, 1999).

Территория Юкон. Канадский геолог Дж. Доусон (George Mercer Dawson, 1849–1901), занимавшийся геолого-географическим исследованием границы Канады и США (1887–1888 гг.), первым указал на находки ИС в пластах бурого угля *вдоль р. Франсес* (рис. 1, 8), левого притока р. Лиард (Dawson, 1889). В 1898 г. в отчете Геологической службы США написано, что в угле обнаруженном на *ручье Угольном* (рис. 1, 9) встречается ИС (Emmons, 1898). При этом собрана ИС была только в 1912 г. геологом Д. Кейрнесом (DeLogme Donaldson Cairnes; 1879–1917) из Геологической службы Канады (Cairnes, 1912). В 1904 году в *ручье Клифф* (рис. 1, 10) в буром угле Р. МакКоннеллом была обнаружена ИС (Poulin, Helwig, 2016). Совместно с углем в обоих случаях встречается большое количество ископаемых листьев, наиболее распространенными видами которых являются хвойные верхнеэоценового возраста (Collier, 1903). Образцы ИС мелкие, оранжевого цвета, размером от 1 до 5 мм со слегка выветренным внешним видом. Уголь, в котором находят ИС, датируется поздним мелом / палеогеном (Cameron, Beaton, 2000).

Северо-Западные территории. В 1999 г. компания ВНР Billiton Diamonds Inc. извлекла большое количество торфяного материала и древесины во время разработки алмазного рудного тела *трубки «Жираф»*, расположенного в 25 км к северо-востоку от алмазного рудника Экати (рис. 1, 11) в пределах кимберлитового поля Лак-де-Грас. ИС была найдена в торфе на глубине 87.3 м, который также содержал большое количество хорошо сохранившихся листьев *Metasequoia*, крупные фрагменты древесины и корни (Tarrpert et al., 2011). В 2012 г. в ходе поисков алмазов в кимберлитовом теле *трубки «Панда»* (рис. 1, 12) был найден кусок дерева, запечатанный в вулканической породе. В ксилеме ископаемой древесины была найдена ИС, непрозрачная, размером 9.5 см в длину и 0.5 см в ширину. Считается, что в среднем эоцене на месте

трубки «Панда» был лес из *Metasequoia* (*Cupressaceae*). Во время извержения дерева обрушились в диатрему, а затем осели в вулканической породе на глубине до 300 м, где мумифицировались в стерильной среде (Wolfe et al., 2012).

Изученность ископаемых смол. Большая часть ИС Юкона, Северо-Западных территорий, а также Нунавут исследована различными физико-химическими методами. Для них проведена работа по определению видового состава смолопроизводящих деревьев. Установлено, что ИС преимущественно имеют одну макромолекулярную структуру, основанную на полимерах и сополимерах лабдановых дитерпенов с регулярной конфигурацией, схожей с таковой у сукцинита, но отличаются от него отсутствием янтарной кислоты. Данный вид смолы был классифицирован как класс 1b. Возможным источником могли быть вымершие деревья *Metasequoia sp.* (*Cupressaceae*) (Anderson, Crelling, 1995; Tappert et al., 2011; Poulin, Helwig, 2016). На о. Аксель Хейберг (территория Нунавут) кроме вышеописанной разновидности встречается другая разновидность – полимер лабдановых дитерпенов с энантио конфигурацией и содержащий янтарную кислоту. Данный вид смолы был классифицирован как класс 1d. Возможным источником могли быть вымершие деревья *Pseudolarix sp.* (*Pinaceae*) (Anderson, Crelling, 1995; Poulin and Helwig, 2016). Находки ИС на р. Франсес (территория Юкон) и о. Элсмир (Стенкуль-Фьорд, Угольный фьорд и Вендом-фьорд) остаются неисследованными.

Соединенные Штаты Америки. Местонахождения ИС на Аляске были известны еще коренным народностям и очень ценились ими. Первое письменное упоминание об ИС опубликовал капитан-лейтенант М.Д. Левашов. Во время экспедиции к Алеутским островам, зимую на о. Уналашка в 1768–1769 гг., он сообщил: «...мужчины <...> в ушах, да и между вставленных зубов в нижней губе, навешивают бисер или янтарники, которые достают с острова Аляксы, менюю на стрелы или камлеи, а болею войною (Соколов, 1852, с. 99–100). Американские изыскатели (W.H. Dall, G.F. Becker, A.J. Collier, J. Murdoch) стали упоминать об ИС с арктических территорий Аляски уже после продажи ее Российской империей в 1867 г. США, а смолы стали собирать только с середины XX в. в период интенсивных исследований суши военным ведомством и Геологической службой США.

Неорганизованное боро Западные Алеутские острова. Первые документальные сведения об ИС с указанием места находки на Аляске сделаны российским минералогом А.Ф. Постельсом (Alexander Johann Gustav Postels, 1801–1871) в августе 1827 г. Во время экспедиции на шлюпе «Сенявин» под командованием Ф.П. Литке при геогностических описаниях о. Уналашка он указал, что на северо-западной части острова, «на берегу Мокровской бухты (рис. 1, в 1) на горе есть озеро, где в одном утесе находили хороший янтарь» (Литке, 1835, с. 297). Бухта Мокровская, обозначенная Г.А. Сарычевым на морской карте в 1792 г., в 1888 г. Бюро рыболовства США была переименована в бухту Памстон. В 1840 г. И.Е. Вениаминов (он же митрополит Иннокентий, 1797–1879), основываясь на заявлениях алеутов, первым сообщил, что «недалеко от вулкана (Макушин), на восточной стороне озера, алеуты выламывают янтарь из скалы», (рис. 1, в 2) и дал краткое его описание: «...и мне случилось видеть кусочки такого янтаря; он темноват и не совсем чист» (Вениаминов, 1840, ч. 1, с. 64). В 1891 г. сотрудник Геологической службы США американский натуралист У. Долл (William Healey Dall, 1845–1927) описал это озеро: «Янтарное озеро по алеутским представлениям, представляет собой небольшой водоем, соединенный с двумя другими. Над озером возвышается обрывистый утес ...Алеуты утверждают, что разрушенный песчаник в прежние времена иногда давал кусочки янтаря, которые добывали из гравия по краям озера» (Dall, Harris, 1892, p. 243). И.Е. Вениаминов упомянул о находках ИС на о. Умнак: «...лучший янтарь находили также только на северной стороне Умнака под водопадом Игидгм ситхан (Вениаминов, 1840, ч. 2, с. 95). Кроме того, «на Ю-И северной половине острова, в горах, есть озеро, в утесистом берегу коего, сказывают,

добывали янтарь. Доставали его таким образом: на сплоченных байдарках подходили к самому утесу, и с них, длинными шестами, сыпали его сверху на разостланные на байдарках, вверх шерстью, бобровые шкуры» (Вениаминов, 1840, ч. 1, с. 141–142). В 1870 г. У.Х. Долл уточнил место находки, указав, что смолу находили «на о. Умнак, недалеко от *Егорковской*» (Dall, 1870, p. 476) (рис. 1, в 3).

Северо-Западное арктическое боро. Скопления ИС находили в угле бывшей угольной шахты (рис. 1, г 1) на ручье *Чикаго* (приток р. Кугрук) (Hurley, 1945).

Боро Норт-Слоп. В 1881–1886 гг. США приступила к исследованию северных районов Аляски, причем только в 1895 г. к этим работам подключилась Геологическая служба США. Участник Международной полярной экспедиции 1881–1883 гг. на *мыс Барроу* (рис. 1, г 2) американский натуралист Дж. Мердок (Murdoch John, 1825–1925) первым сообщил, что «кусочки янтаря иногда находят на пляже и носят с собой в качестве амулетов или (редко) делают из них бусы (Murdoch, 1892, p. 61). Позднее сотрудник Геологической службы США Э. Леффингвелл (Ernest de Koven Leffingwell, 1875–1971), составляя карту арктического побережья к востоку от м. Барроу указал, что туземцы «собрали несколько кусочков диаметром в четверть дюйма в пляжном гравии и песке *между заливами Харрисон и Смит*» (Leffingwell, 1919, p. 179) (рис. 1, г 3). Кусочки ИС находили попутно при бурении поисковых скважин на нефть. В 1944 г. были пробурены испытательные скважины и при описании некоторых из них, таких как Гьюбик 2 на западном берегу р. *Чэндлер* (рис. 1, г 4) и Титалук на ручье *Узел-Крик* (рис. 1, г 5), было указано, что на глубине 420 м и 292 м соответственно, в ассоциации с углем, углеродистым сланцем и отпечатками растений была встречена прозрачная желтая, зелено-желтая ископаемая смола (Robinson, Bergquist, 1958). В 1955 г. американские энтомологи Р. Усингер (Robert Leslie Usinger, 1912–1968) и Р. Смит (Ray Fred Smith, 1919–1999) первыми провели сбор ИС из северной части Аляски с целью палеоботанических и энтомологических исследований. Зерна ИС были найдены в угле и углеродистом сланце из пластов на южной стороне р. Колвилл в районе *утеса Ницулек Блафф*, примерно в 80 км вверх по течению от сообщества Умиат (рис. 1, г 6). Они хрупкие и рассыпаются в порошок при извлечении. ИС широко распространены в ассоциации с углем и углеродистым сланцем в меловых формациях *Чэндлер* и *Принс-Крик*, которые находятся в долинах *рек Кетик, Каолак и Как* (рис. 1, г 7) (Usinger, Smith, 1957). В бассейне р. Как, устье которой впадает в Северный Ледовитый океан недалеко от г. Уэйнрайта, Р. Усингер и Р. Смит обнаружили еще больше ИС, возраст которых отнесли к кампану (Martinez-Delclos et al., 2004). На некотором расстоянии вверх по р. Как (у угольной шахты № 3) они нашли два больших куска ИС, а затем собрали несколько сотен кусков (до 4 см в диаметре) на пляже ниже по течению от устья р. *Пугник* (рис. 1, г 8) и в устье р. *Омалик* (рис. 1, г 9). К числу мест, где ими были обнаружены ИС, относятся: *ручей Кей* (приток р. Икпикпук) и *ручей Мэйб* (рис. 1, г 10). На правом берегу р. *Метик* в тонких угольных жилах, проходящих в глине, были обнаружены кусочки смолы. Они часто встречаются в верхнемеловых отложениях р. *Авалик* (рис. 1, г 11) (Usinger, Smith, 1957).

Изученность ископаемых смол. ИС с рр. Каолак и Кетик – единственные смолы, которые были исследованы. Для них было установлено возможное ботаническое происхождение, возраст, получены ИК-спектры, по которым выявлено три типа ИС, но они не получили минералогические видовые названия. Цвет зерен варьирует от светло-золотисто-желтого до темно-красного и почти черного. Прозрачный – почти без трещин, а непрозрачный материал – в основном зернистый. Небольшой размер большинства кусочков (до 5 мм в диаметре) и их форма (каплевидные массы, субцилиндрические или неправильные мамиллярные шарики) позволили сделать вывод, что исходная смола затвердевала в атмосфере (Langenheim et al., 1960). Установлено, что отложения, в которых находили ИС, относятся к меловому периоду (Langenheim, Beck, 1968). Более древняя флора р. Как, характеризующаяся папоротниками раз-

личных видов и смесью примитивных и современных хвойных деревьев, считается альбской, пласты р. Кетик относят к сеноманскому, а р. Каолак — туронскому возрасту (Smiley, 1966; Scott, Smiley, 1979; Spicer, Hergan, 2010). Считалось, что ИС была произведена представителями семейства таксодиевых *Taxodiaceae* (Langenheim et al., 1960). Однако этот вывод не был подтвержден при сравнении ИК-спектров изученных ИС и современных смол таксодиевых родов *Sequoiadendron*, *Metasequoia* или *Taxodium* (Langenheim, 1969). Результаты масс-спектрометрии пиролиза показали сходство ИС с рек Каолак и Кетик с современной смолой *Agatis*, что указывает на возможное араукариевое происхождение (Poinar, Haverkamp, 1985). Этот вывод был подкреплен анализом с помощью ^{13}C ядерного магнитного резонанса (Lambert et al., 1990).

Основным местонахождением ископаемых смол арктических территорий **Норвегии** является о. *Западный Шпицберген*. Данный район был ранее известен палеоботаникам и геологам по ископаемым растениям и углю (Pingel, 1843, Thiedig et al., 1980). Первым о находке ИС в угле сообщил датский ботаник и фармацевт Й. Валь (Jens Vahl, 1796—1854), участник французской научной экспедиции 1838—1841 гг. На южном берегу залива *Белльсунн* он нашел и привез в Университет Копенгагена «куски угля, которые содержат янтарь» (Pingel, 1843, р. 304). Однако данные образцы ИС были описаны и проанализированы впервые Н. Ваврой только в 2002 г. Округлые зерна ИС диаметром до 5 мм были найдены в алевролитах и каменноугольных пластах бухты *Скилвика* (рис. 1, д 1) восточнее мыса Ренардодден (Vavra, 2002). Образцы ИС были найдены в 2010 г. недалеко от г. *Лонгйир* (рис. 1, д 2) (Azar et al., 2011). Зерна диаметром до 3 мм имеют темно-оранжевый цвет, хрупкие, находятся в песчанике в небольших линзах серой глины. Есть сведения о том, что ИС встречается в углях палеогенового возраста в шахтах п. *Баренцберг* (по неопубликованным описаниям коллекций шахтеров, изученных Г.П. Дубарем).

Изученность ископаемых смол. Было установлено, что каменноугольные пласты бухты *Скилвика* содержат большое количество растительных остатков, преимущественно хвойных *Metasequoia occidentalis* (Newb.), *Sequoia langsdorfii* Heer (Лившиц, 1973; Thiedig et al., 1980). О. Геер считал весь флористический комплекс из кайнозойских отложений Шпицбергена миоценовым. Его вывод вскоре поставил под сомнение Дж. Гарднер (Gardner, 1887), считавший возраст палеофлор Шпицбергена более древним, эоценовым. Ю.Я. Лившиц, ссылаясь на И.А. Ильинскую, изучавшую растения из района м. Ренардодден по материалам О. Геера, и на А.С. Вакуленко, указывал на олигоценый возраст флоры и пыльцы (Лившиц, 1973). Н. Вавра предположил палеоценовый возраст вмещающих ИС пород (Vavra, 2002). На основании результатов ИК-спектроскопии и газо-жидкостной хроматографии были установлены значительные отличия ИС с залива *Белльсунн* от сукцинита и схожесть их с таковыми семейства ретинитов (Vavra, 2002). При этом показано, что есть небольшое различие в спектрах двух ИС, найденных на Шпицбергене. Это различие, по мнению авторов, может быть связано с разным ботаническим происхождением (Azar et al., 2011).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Историю изучения ископаемых смол на территории зарубежной Арктики можно датировать со второй половины 18 в. Первенство в письменных упоминаниях об ископаемых смолах принадлежит русскому мореплавателю М.Д. Левашову — исследователю Аляски и Алеутских островов. В иностранной научной литературе (Dall, Harris, 1892; Fraquet, 1987; Poinar, 1992) этот факт не указывается, как и не упоминаются работы других российских путешественников, указывавших о наличии ИС на Аляске.

Ископаемые смолы достаточно широко распространены на территории зарубежной Арктики в виде незначительных скоплений и единичных находок. Большинство из них пространственно связаны с площадями угленосных бассейнов мелового и палеогенового возраста и молодыми россыпями различного генезиса, возникшими за счет размыва угленосных пластов. На арктическом побережье Аляски (мыс Барроу, в заливах Харристон и Смита), на Алеутских островах (Уналашка, Умнак) и на западном побережье Гренландии развиты мелкие современные прибрежно-морские россыпи. Такие россыпи, характеризуются невысокими концентрациями полезного компонента. Две находки были сделаны в ходе поисков алмазов в кимберлитовом теле (Северо-Западные территории, Канада).

Приведенное описание находок ИС расширяет объем современных знаний о них. На данный момент находки ИС зарубежной Арктики либо совсем не изучены различными методами минералогического анализа, либо изучены поверхностно, поскольку большинство из них собирались попутно во время археологических, палеоботанических и геологических изысканий, а исследованиями занимались в основном энтомологи и палеоботаники. Лучше исследованы ИС арктических территорий Канады, Гренландии (о. Заячий) и Норвегии (о. Западный Шпицберген).

Изученные ископаемые смолы можно разделить на две группы. Часть из них (о. Элмир, о. Аксель-Хейберг, Канада и о. Западный Шпицберген, Норвегия) относятся к хрупким разновидностям и янтарем (сукцинитом) не являются. В связи с хрупкостью и небольшими размерами ограничено пригодны для ювелирно-каменерезного дела. Другая часть смол – вязкие, янтареподобные (сукцинитом также не являются) и годны к обработке для изготовления ювелирных изделий (о. Заячий, Гренландия, смолы с территории Юкон, Северо-Западных территорий и о. Аксель-Хейберг (Канада). Отсутствие четких представлений о видовой принадлежности, точной привязки изученных образцов приводят к неверным результатам при сравнении экспериментальных данных. Поэтому заслуживают углубленного изучения их физические, химические особенности и условия образования. Это будет способствовать уточнению классификационных признаков ИС. Изучение ИС зарубежной Арктики из старых коллекций многочисленных музеев может помочь исправить многие ошибки, вызванные не всегда надежно установленной идентификацией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вениаминов И.Е. Записки об островах Уналашкинского отдела: В 2 ч. СПб.: Тип. ИАН, 1840. Ч. 1. 367 с., Ч. 2. 414 с.
- Лившиц Ю.Я. Палеогеновые отложения и платформенная структура Шпицбергена. Л.: Недра, 1973. 160 с.
- Литке Ф.П. Путешествие вокруг света, совершенное по повелению Императора Николая I, на военном шлюпе «Сюнявин» в 1826, 1827, 1828 и 1829 годах, флота капитаном Федором Литке. СПб.: Типография Х. Гинце, 1835. 556 с.
- Лукин Ю.Ф. Многомерность пространства Арктики. Архангельск: САФУ им. М.В. Ломоносова, 2017. 250 с.
- Мартirosян О.В. Ископаемые смолы Российской Арктики: к истории изучения // ЗРМО 2020. Ч. 149. № 1. С. 131–138.
- Мартirosян О.В. Есть ли янтарь на Среднем Урале? // Вестник геонаук. 2020. 6(306). С. 27–30.
- Орлов Н.А., Успенский В.А. Минералогия каустобиолитов. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1936. 198 с.
- Соколов А.П. Экспедиция к Алеутским островам капитанов Креницына и Левашова, 1764–1769 гг. // Зап. Гидрограф. Департамента. 1852. Ч. 10. С. 70–103.

**Fossil Resins of the Arctic Territories
of Denmark, Canada, the USA and Norway: to the History of Their Study**

O. V. Martirosyan*

Geological Institute RAS, Moscow, Russia

**e-mail: mov@ginras.ru*

The article presents a review of current knowledge about the first finds of fossil resins in the Arctic territories of Denmark, Canada, the USA and Norway. The history of their study is briefly given on the base of little-known and fragmentary multilingual documents, the primacy of researchers who mentioned fossil resins is noted, location of their occurrences and varieties of fossil resins are given, and the level of their study is assessed. M.D. Levashov is the author of the first written mention of fossil resins in the territory of the foreign Arctic. Information about the findings of fossil resins in the foreign Arctic allows expanding the existing database on resins, and an in-depth study of their physico-chemical characteristics and formation conditions will help clarify the classification features of fossil resins.

Keywords: Arctic, resin fossils, schraufite, retinite, amber, Denmark, Canada, USA, Norway

REFERENCES

- Anderson K.B., Crelling J.C.* Amber, resinite and fossil resins. Washington: DC, **1995**. 297 p.
- Armstrong T.E., Rogers G.W., Rowley G.* The circumpolar North: A political and economic geography of the Arctic and Subarctic. Ottawa: Methuen, **1978**. 303 p.
- Azar D., Roy J.-C., Garrouste R. et al.* The discovery of the most northern amber outcrop in Spitsbergen. *Session of World Amber Council* [27–28 May 2011, Gdansk] **2011**. P. 9–12.
- Berkman P.A., Vylegzhanin A.N.* Environmental Security in the Arctic Ocean. Springer Science + Business Media Dordrecht, 2013. 459 p.
- Broughton P.L.* Conceptual Frameworks for Geographic-Botanical Affinities of Fossil Resins. *Canad. J. Earth Sci.* 1974. V. 11. N 4. P. 583–594.
- Cairnes D.D.* The Yukon coal fields. Ottawa: Canadian Mining Institute, **1912**. 35 p.
- Cameron A.R., Beaton A.P.* Coal resources of northern Canada with emphasis on Whitehorse Trough, Bonnet Plume Basin and Brackett Basin. *Intern. Journal Coal Geology*. **2000**. Vol. 43. P. 187–210.
- Gardner J.S.* On the leaf-beds and gravels of Ardtun, Carsaig, etc. in Mull, with notes by G.A. Cole. *Quarterly Journal of the Geological Society*. **1887**. Vol. 43. P. 270–300.
- Christie R.L.* Northeastern Ellesmere Island, District of Franklin. Geological Survey of Canada Paper, **1962**. 62–10. 15 p.
- Chydenius J.J.* Undersökning af fossilt hartz från Grönland. *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*. **1875**. Vol. 2. N 13. P. 549–551.
- Collier A.J.* The coal resources of the Yukon, Alaska. Washington: Govt. print off., **1903**. 71 p.
- Dall W.H., Harris G.D.* Correlation papers – Neocene. Washington: U.S. Gov. Print. Office, **1892**. 349 p.
- Dall W.H.* Alaska and its resources. Boston: Lee and Shepard, **1870**. 627 p.
- Dawson G.M.* Report on an exploration in the Yukon district, N.W.T. and adjacent northern portion of British Columbia. *Geological and natural history survey of Canada*. Annual report. Vol. 3 pt. 1. Report B. Montreal: William Foster Brown and Co, **1889**. 11B–207B.
- Day R.G.* An overview of fossil fungi in the Geodetic Hills Fossil Forest, Axel Heiberg Island, NWT. In: *Tertiary Fossil Forests of the Geodetic Hills, Axel Heiberg Island, Arctic Archipelago*. Ottawa-Ontario: Energy, Mines and Resources, **1991**. P. 99–121.
- Denmark, Greenland and the Faroe Islands: Kingdom of Denmark Strategy for the Arctic. 2011–2020. Copenhagen, Nuuk, Tinganes: Rosendahls-Shultz grafik a/s, **2011**. 58 p.
- Emmons S.F.* Map of Alaska showing known gold-bearing rocks with descriptive text containing sketches of the geography, geology, and gold deposits and routes to the gold fields. Washington: US Geological Survey, **1898**. 44 p.
- Fortier Y.O., Blackadar R.G., Glenister B.F. et al.* Geology of the north-central part of the Arctic Archipelago, Northwest territories (Operation Franklin). Ottawa: Dep. of mines and technical surveys, **1963**. 671 p. (Geological Survey of Canada, Memoir 320).
- Fraquet H.* Amber. London: Butterworth and Co. Ltd, **1987**. 176 p.

Heer O. Flora fossilis Arctica: die fossile flora der Polarländer: Die in Nordgrönland, Auf De: Die in Nordgrönland, Auf Der Melville-Insel, Im Banksland, Am Mackenzie, in Island Und in Spitzbergen Entdeckten Fossilen Pflanzen. Zurich: Druck und Verlag von Friedrich Schulthess, 1868. 254 p.

Heer O. Contributions to the fossil flora of North Greenland, being a description of the plants Collected by Mr. Edward Whymper during the summer of 1867. In: Philosophical Transactions of the Royal Society London. **1869**. Vol. 159. P. 445–488.

Heck G. Py-GC-Analysen zur Unterscheidung von Bernstein. *Berliner Beiträge zur Archäometrie*. **1999**. Bd. 16. P. 211–240.

Hurley D. Amber occurrences in Alaska. *Rocks and minerals*. **1945**. Vol. 20. N. 10. P. 481.

Giesecke K.L. Description of Greenland. Edinburgh: Andrew Balfour, Merchant court, **1816**. 22 p.

Gruchy G. The Fossil Forest on Axel Heiberg Island. *CCI Newsletter*. **1990**. N 9. P. 5–6.

Kalkreuth W.D., McIntyre D.J., Fowler M.G. et al. Petrological, palynological and geochemical characteristics of Eureka Sound Group coals (Stenkul Fiord, southern Ellesmere Island, Arctic Canada). *International Journal of Coal Geology*. **1996**. Vol. 30. P. 151–182.

Kosmowska-Ceranowicz B., Pielnińska A. Infrared spectra of amber and other resins – results of research by Vlas Katinas. *International symposium «Amberif 2018»*. Book of abstract. **2018**. P. 124–128.

Kosmowska-Ceranowicz B. Succinite and some other fossil resins in Poland and Europe (deposits, finds, features and differences in IRS). *Estudios del Museo de ciencias naturales de Alava*. **1999**. Vol. 14. N 2. P. 73–117.

Kuc M. Plant macrofossils in Tertiary coal and amber from northern Lake Hazen, Ellesmere Island. *Geological Survey of Canada*. **1973**. Paper 73–1. Part B. P. 143–145.

Langenheim J.H. Amber: A botanical inquiry. *Science*. **1969**. Vol. 163. N 3872. P. 1157–1169.

Langenheim J.H., Beck C.W. Catalogue of infrared spectra of fossil resin (ambers) in North and South America. *Harvard University Botanical Museum Leaflets*. **1968**. Vol. 22. N. 3. P. 65–120.

Langenheim R.L., Smiley C.J., Gray J. Cretaceous amber from the Arctic coastal plain of Alaska. *Bull. Geol. Soc. Amer.* **1960**. Vol. 71. N 9. P. 1345–1356.

Lambert J.B., Frye J.S., Poinar G. Analysis of North American Amber by Carbon-13 NMR Spectroscopy. *Geoarchaeology*. **1990**. N. 5. P. 43–52.

Leffingwell E.K. The Canning River region, northern Alaska Washington: Govt. print. off., **1919**. 251 p.

Litke F.P. Travel around the world, made by order of Emperor Nicholas I, on the military sloop «Sunyavin» in 1826, 1827, 1828 and 1829. St. Petersburg: H. Ginze Printing House, **1835**. 556 p. (in Russian).

Livshits Yu.Ya. Paleogene deposits and platform structure of Svalbard. Leningrad: Nedra, **1973**. 160 p (in Russian).

Lukin Yu.F. Multidimensional space of the Arctic. Arkhangelsk: NArFU M.V. Lomonosov, **2017**. 250 p (in Russian).

Martinez-Delco's X., Briggs D.E.G., Peñalver E. Taphonomy of insects in carbonates and amber. *Palaogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. **2004**. N. 203. P. 19–64.

Martirosyan O.V. Fossil resins of the Russian Arctic: to the history of the study. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2020**. Vol. 149 (1). P. 131–138 (in Russian).

Martirosyan O.V. Is there amber in the Middle Urals? *Bulletin of Geosciences*. **2020**. 6(306). P. 27–30 (in Russian).

Maxwell M.S. An archaeological analysis of eastern Grant land, Ellesmere Island, Northwest Territories. Ottawa: Department of Northern Affairs and Natural Resources, **1960**. 109 p.

McIver E.E., Basinger J.F. Early tertiary floral evolution in the Canadian high arctic. *Annals of the Missouri Botanical Garden*. **1999**. Vol. 86. N 2. P. 523–545.

Murdoch J. Ethnological results of the Point Barrow Expedition. *Annual report of the Bureau of Ethnology*. **1892**. Vol. 9. (1). P. 19–441.

National Strategy for the Arctic Region. November 2013. USA, Washington D.C. 14 pp.

Northern Residents Deductions: Places in Prescribed Zones. Canada Revenue Agency. Publication T4039. 2007. 6 p.

O' Donnell S. The Nunavut coal project. Vancouver: Canada coal Inc, **2012**. 97 p.

Orlov N.A., Uspensky V.A. Mineralogy of caustobioliths. Moscow; Leningrad: Publ. House Acad. Sci. USSR. **1936**. 198 p (in Russian).

Poinar G.O. Life in Amber. Stanford University Press, **1992**. 386 p.

Poinar G.O., Haverkamp J. Use of pyrolysis mass spectrometry in the identification of amber samples. *J. Baltic Studies*. **1985**. Vol. 14. N 3. P. 210–221.

Pingel C. Om den af Porphyrgange gjennembrudte röde Sandsteen i det sydlige Grönland // Det kongelige danske videnskabernes selskabs naturvidenskabelige og matematiske afhandlinger. Bd 10. Kjöbenhavn: Trykt i Bianco Lunos Bogtrykkeri, **1843**. P. 299–331.

Poulin J., Helwig K. The characterization of amber from deposit sites in western and northern Canada. *J. of Archaeological science: Reports* 7. **2016**. P. 155–168.

Rink H.H. Grønland geographisk og statistisk beskrevet. Bd. 1. De danske Handelsdistrikter i Nordgrønland: deres geographiske Beskaffenhed og produktive Erhvervsilder. Kjøbenhavn: A.F. Høst, **1852**. 206 p.

Robinson F.M., Bergquist H.R. Test Wells, Gubik area, Alaska, with micropaleontologic study of the Gubik test wells, northern Alaska. *U.S. Geological Survey*. Professional paper. 305-C. 1958. Pt. 5. P. 208–264.

Scott R.A., Smiley C.J. Some Cretaceous megafossils and microfossils from the Nanushuk Group, northern Alaska: a preliminary report. *U.S. Geological Survey*. **1979**. Vol. 794. P. 89–111.

Smiley C.J. Cretaceous floras from Kuk River area, Alaska: Stratigraphic and climatic interpretations. *Bull. Geol. Soc. Amer.* **1966**. Vol. 71. pp. 1–14.

Sokolov A.P. Expedition to the Aleutian Islands of Captains Krenitsyn and Levashov, 1764–1769. *Zap. Hydrograph. Department*. **1852**. Vol. 10. P. 70–103 (in Russian).

Spicer R.A., Herman A.B. The late cretaceous environment of the Arctic: a quantitative reassessment based on plant fossils. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. **2010**. Vol. 295. P. 423–442.

Tappert R., Wolfe A.P., McKellar R.C. et al. Characterizing modern and fossil gymnosperm exudates using micro-Fourier transform infrared spectroscopy. *Int. J. Plant Science*. **2011**. Vol. 172. P. 120–138.

The Norwegian Government High North Strategy. Norwegian Ministry of Foreign Affairs, 2017. 76 p.

Thiedig F., Pickton C.A.G., Lehmann U. et al. Das Tertiär von Renardodden (Östlich Kapp Lyell, Westspitz Fossil, Svalbard). *Mitteilungen Geologisch-Paläontologisches Institut der Universität Hamburg*. **1980**. Vol. 49. P. 135–146.

Usinger R.L., Smith R.F. Arctic amber. *Pacific Discovery*. **1957**. Vol. 10. N 2. P. 15–19.

Vavra N. Fossil resin (“amber”) from the Paleocene of Renardodden (Cape Lyell, West Spitsbergen, Svalbard). *Mitt. Geol. Paläont. Ins. Univ.* **2002**. Vol. 86. P. 263–277.

Veniaminov I.E. Notes on the Islands of the Unalashka department: At 2 Pt. Saint Petersburg: Tip. IAN, **1840**. Part 1. 367 s; Part 2. 414 p (in Russian).

Wartha V. Chemische Untersuchung einiger Gesteine, fossilen Holzes u. Kohlen aus der arktischen Zone. *Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich*. 1866. N. 11. P. 281–295.

White D., Schuchert C. Cretaceous series of the west coast of Greenland. *Bull. Geol. Soc. Amer.* **1897**. Vol. 9. N 6. P. 343–365.

Whympers E.H. Report of proceedings to obtain a collection of fossil plants in north Greenland for the committee of the British association. *Report of the British Assoc. for the Advancement of Science*. **1869**. Vol. 39. P. 1–8.

Wolfe A.P., Csank A.Z., Reyes A.V. et al. Pristine Early Eocene wood buried deeply in kimberlite from Northern Canada. **2012**. PLoS ONE 7(9):e455372012.

ИСТОРИЯ НАУКИ

НАХОДКА ПЕРВОЙ ПЕЧАТИ
РОССИЙСКОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

© 2023 Д. чл. А. В. Морозова¹, *, А. Д. Власов², **, Е. Г. Хосид², ***

¹ Санкт-Петербургский горный университет, 21 линия, д. 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия

² Санкт-Петербургский филиал Архива РАН, Киевская ул., д. 5, кор. 9, стр. 1,

Санкт-Петербург, 196084 Россия

*e-mail: helada.anna@gmail.com

**e-mail: alex_vlasov@mail.ru

***e-mail: lenahosid@gmail.com

Поступила в редакцию: 07.12.2023 г.

После доработки: 21.12.2023 г.

Принята к публикации: 14.02.2024 г.

Статья посвящена первой печати Минералогического общества, имевшей официальный статус в 1817–1864 годах. Приведены фотографии печати и ее оттиска на дипломе почетного члена Общества М.А. Балугьянского. Проведен анализ состава печати методом РФА.

Ключевые слова: Российское минералогическое общество, история минералогии, печати 19-го века, М.А. Балугьянский

DOI: 10.31857/S0869605524020106, **EDN:** RLUUCN

Российское минералогическое общество, основанное в 1817 году в Петербурге (Российское минералогическое общество: справочник, 2019), меняя свое название [Санкт-Петербургское минералогическое общество (1817), Императорское Санкт-Петербургское минералогическое общество (1817–1919), Российское минералогическое общество (1919–1947), Всесоюзное минералогическое общество (1947–1991), Российское минералогическое общество (с 1991 года)], меняя адреса (Петров, Кургузова, 2014), вот уже на протяжении двух столетий остается верным девизу, записанному более двухсот лет назад в постановлении об основании Общества «Минералогия во всем пространстве сего слова». Немного сохранилось вещественных свидетельств первых лет истории Общества. В годы Великой отечественной войны был утрачен оригинал Устава общества, минералогические коллекции растворились в собрании Горного музея. Уцелевшие документы Общества (протоколы заседаний, переписка, документация) хранятся в Санкт-Петербургском филиале архива РАН (СПб АРАН, фонд 766). В большей степени эти документы отражают деятельность Общества во 2-й половине XIX века и в более поздние периоды.

Традиционно в дореволюционной истории Минералогического общества выделяются следующие периоды (Соловьев, 1967):

1) период становления Общества (1817–1830);

- 2) период до введения нового устава (1830–1864);
- 3) период развёртывания систематического геологического исследования России (1864–1882);
- 4) период с года учреждения Геологического комитета до Октябрьской революции (1882–1917).

О последних трех периодах известно достаточно много: после 1830 г. начали выходить «Труды Минералогического общества» (Марин, Петров, 2016), Общество учредило медали им. Антипова (Морозов, 2012) и Николае-Максимиллиановскую (Кургузова, 2015), получило постоянную штаб-квартиру в стенах Горного института (Петров, Кургузова, 2014). Наименее изученным остается первый, наиболее ранний период.

Исторические упоминания о печати 1817 года. Удивительным образом сохранился и дошел до наших дней артефакт первых лет существования Минералогического общества – официальная гербовая печать, первая печать (рис. 1), упомянутая в постановлении об основании Общества (1817) в заключительном параграфе 24: «К наблюдению сего Устава основатели сего Общества обязуются добровольно своеручным подписанием, и так как они копию с сего Постановлению представляют Правительству на утверждение, то и осмеливаются просить дать Обществу позволение:

- 1) Употреблять печать с Государственным гербом и с надписью: *Sigillum Societatis Mineralogicae Petropolitanae*; одну большую, а другую малую; первую для дипломов, а вторую для переписки.

- 2) Выдавать Членам дипломы по постановлению, а именно: находящимся в Российском государстве на российском, а находящимся вне России на латинском языке» (Соловьев, 1967, с. 19).

Дальнейшие исторические документы свидетельствуют, что печать была утверждена Александром I в 1817 г. Упоминание об августейшем утверждении печати можно найти в Журнале Министерства народного просвещения: «Общество обязалось, по мѣрѣ возможности, знакомить Ученыхъ и публику съ результатами своихъ занятій чрезъ печатаніе своихъ трудовъ. Ему Высочайше даровано право употреблять печать съ Государственнымъ гербомъ и надписью: «*Sigillum Societatis Mineralogicae Petropolitanae*» (Журнал Министерства народного просвещения, 1851 г., с. 68). Надпись, выгравированную по контуру печати, можно перевести с латыни как «Печать минералогического общества Петербурга».

Упоминание о печати встречается в Полном собрании законов Российской империи: «К наблюдению сего постановления основатели сего Общества обязуются добровольно своеручным подписанием; и так как они копию с сего постановления представляют Правительству на утверждение; то и осмеливаются при сем просить дать Обществу позволение:

- 1) Употреблять печать с Государственным гербом, и с надписью: *Sigillum Societatis Mineralogicae Petropolitanae*; одну большую, а другую малую: первую для дипломов, а вторую для переписки. 2) Выдавать Членам дипломы по постановлению, а именно: находящимся в Российском государстве на Российском, а находящимся вне России на Латинском языке».

Таким образом, печатей образца 1817 г. было две – малая и большая.

Описание большой печати 1817 года. Печать была обнаружена при разборе архивов Минералогического общества, хранящихся в Горном институте, в 2015–2016 гг. Внешний облик печати свидетельствует о том, что она применялась для получения рельефного оттиска, то есть является конгревной печатью, ручка которой крепится на пресс, позволяющий за счет большого усилия оставлять оттиск на бумаге. Печать



Рис. 1. Первая большая печать Российского минералогического общества 1817 г. (а) и клише первой большой печати (б).

Fig. 1. First great stamp of the Russian Mineralogical Society (а) and the imprint of the stamp (б).

представляет собой металлическое клише, на оборотной стороне которого располагается оснастка с резьбовым соединением (рис. 1), вероятно, крепившемся на штоке пресса. Государственный герб и зеркальная надпись «*Sigillum Societatis Mineralogicae Petropolitanae*» полностью соответствуют историческим описаниям, приведенным выше.

Пожалуй, единственными вещественными свидетельствами самого раннего периода становления Общества были рукописный Устав и печать. В связи с тем, что оригинал Устава был утрачен при пожаре в Горном институте, печать является единственным артефактом начала 19 века, связанным с Обществом и дошедшим до наших дней.

а



б



Рис. 2. Диплом Минералогического общества, выданный Михаилу Андреевичу Балугьянскому 5 мая 1818 года (а) и увеличенное изображение оттиска первой печати 1817 г. (б).

Fig. 2. Diploma of the Mineralogical Society awarded to Mikhail Andreevich Balugjanski in 1818, May 5 (а) and enlarged image of imprint of the first stamp of 1817 on it (б).

Оттиск печати 1817 г. на дипломе почетного члена Общества М.А. Балугьянского. В собрании Горного музея (учетный номер ВХ-1228/1) находится диплом почетного члена минералогического общества, выданный 5 мая 1818 года **Михаилу Андреевичу Балугьянскому** (на тот момент – профессору педагогического института, а с 1819 года ставшего первым ректором Санкт-Петербургского университета). На дипломе (рис. 2)



Рис. 3. Диплом Действительного члена Императорского минералогического общества В.И. Вернадского (1890 г.) (АРАН. Ф. 518. Оп. 2. Д. 84. Л. 1) (а) и увеличенное изображение оттиска печати 1864 г. (б).

Fig. 3. Diploma of the Permanent member of the Imperial Mineralogical Society V.I. Vernadsky (1890) (a) and enlarged image of imprint of the stamp of 1864 on it (b).

стоит оттиск описанной печати с диаметром клише 4.5 см (рис. 3). Обнаруженная печать, очевидно, является большой, предназначенной для дипломов. О местонахождении и сохранности малой печати сведения отсутствуют.

Оттиск печати 1864 г. на дипломе действительного члена Общества В.И. Вернадского. На дипломах конца XIX века встречается иной оттиск (рис. 3) с надписью: «Печать императорскаго Минералогическаго общества». Данная печать упомянута в новом

Таблица 1. Химический состав (мас.%) большой печати Российского минералогического общества 1817 г.**Table 1.** Chemical composition (wt %) of the first great stamp of the Russian Mineralogical Society

Элемент	Печать РМО	Сталь марки 08
Si	0.813 ± 0.204	0.17–0.37
Ti	0.008 ± 0.005	–
Mn	0.018 ± 0.006	0.35–0.65
Fe	98.762 ± 0.501	98
Cu	0.153 ± 0.026	0.3
Co	0.246 ± 0.024	–
Ni	–	0.3
S	–	0.035
C	н/д	0.05–0.21
P	–	0.030
Cr	–	0.10

Примечание. Для сравнения в таблице приведен состав стали марки 08п (согласно ГОСТ 1050–2013).

уставе, принятом в 1864 году. Аналогично печатям 1817 года, в параграфе 4 нового устава были прописаны две печати с целью «употреблять печать с Государственным гербом и надписью «Печать имп. Минералогического общества», одну большую для дипломов, другую малую для переписки» (Соловьев, 1967, стр. 46). Вероятно, комплект печатей 1864 года просуществовал до следующего переименования Общества, произошедшего в 1919 году.

Таким образом, оттиски печати образца 1817 года можно встретить на дипломах почетных членов, выданных в период с 1817 по 1864 год. Всего было выдано 76 таких дипломов (Почетные члены Российского минералогического общества, 2017).

Материал для изготовления печати. Поскольку не было обнаружено исторических документов, содержащих информацию о технических деталях изготовления печати (изучались архивы Монетного двора, где, вероятнее всего, она была изготовлена), материал печати определен современными методами. Химический состав печати исследовался в СПбФ АРАН на портативном энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализаторе «АДК Призма-М» (производства «Южполиметалл-Холдинг»). Результаты анализа приведены в табл. 1. Главным элементом в составе печати является железо. Методика не позволяет определять содержание углерода, вследствие чего затруднительно дать точное наименование сплаву, из которого была изготовлена печать, но можно утверждать, что он близок по составу современным качественным углеродистым конструкционным сталям (например, к стали марки 08, состав которой приведен в табл. 1 для сравнения). Заметим, что материалом для изготовления современных конгревных печатей чаще всего является латунь.

Сохранность первой печати Минералогического общества является уникальным явлением, ранее не освещенным в историографии РМО. Примечательно, что к числу печатей РМО относятся также две каменные печати, запись о которых сохранилась в списке минералов (по всей видимости, печати рассматривались как минералогический объект), переданных академиком П.В. Еремеевым в Горный музей и описанных

следующим образом: «Две печатки из дымч. Горного хрусталя, принадлеж. Императорскому минералогическому обществу». Впоследствии, согласно записям Горного музея, эти печати были возвращены Минералогическому обществу. Дальнейшая их судьба неизвестна.

В настоящее время большая печать 1817 года передана на хранение в СПбФ АРАН, номер фонда 766.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Кургузова А.В., Введенский Н.Г. Николае-Максимилиановская медаль Императорского минералогического общества // ЗРМО. 2015. № 5. с. 48–53.

Отд. VI. – Новые книги, изданные в России // Журнал Министерства Народного Просвещения. 1851, Тип. ИАН, № 2. 68 с.

Марин Ю.Б., Петров Д.А. 150 лет «Запискам Российского минералогического общества» // ЗРМО. 2016. Т. 145. № 5. С. 1–16.

Морозов М.В., Введенский Н.Г. Медаль имени А.И. Антипова в коллекции государственного Эрмитажа // ЗРМО. 2012. № 5. С. 17–23.

Петров Д.А. Кургузова А.В. Адреса Российского минералогического общества в 1817–1869 годах // Мат. Федоровской сессии. СПб.: Изд-во Лема, 2014. С. 107–109.

Полное собрание законов Российской империи, 1649–1825. Тип. II Отделения Собственной его императорского Величества канцелярии, 1817. Том 34. С. 389.

Почетные члены Российского минералогического общества: справочник / Ю.Б. Марин (сост.). СПб.: Изд-во СПбГУ, 2017. 212 с.

Российское минералогическое общество: справочник. / М.В. Морозов (сост.). СПб.: Изд-во Лема, 2019. 178 с.

Санкт-Петербургский филиал архива РАН. – Ф. 766.

Соловьев С.П. Всесоюзное минералогическое общество и его роль в развитии геологических наук. Л.: Наука, 1967. 232 с.

The Find of the First Stamp of the Russian Mineralogical Society

A. V. Morozova^{a, *}, A. D. Vlasov^{b, **}, E. G. Hosid^{b, ***}

^aSaint Petersburg Mining University, Saint-Petersburg, Russia

^bArchive RAS, Saint Petersburg Branch RAS, Saint-Petersburg, Russia

*e-mail: helada.anna@gmail.com

**e-mail: alex_vlasov@mail.ru

***e-mail: lenahosid@gmail.com

The article describes the first official stamp of the Russian Mineralogical Society, which had the official status since the Society foundation in the period from 1817 to 1864. There are photographs of the stamp and its imprint on the diploma of the Honorary member of the Society Prof. M.A. Balugianski, and data on the stamp composition performed by the XRF analysis.

Keywords: Russian Mineralogical Society, history of mineralogy, 19th century stamps, M.A. Balugianski

REFERENCES

Kurguzova A.V., Vvedensky N.G. Nikolae-Maksimilianovskaya medal of the Imperial Mineralogical Society. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. 2015. N 5. P. 48–53 (in Russian).

Dep. VI. – New books published in Russia. *J. Ministry Public Education*. Imperial Acad. Sci., 1851. N 2. 68 p. (in Russian).

Marin Yu.B., Petrov D.A. 150 years of «Zapisky Mineralogicheskogo obshestva» journal. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. 2016. Vol. 145. N 5. 2016. P. 1–16 (in Russian).

Morozov M.V., Vvedensky N.G. A Medal named after A.I. Antipov in collection of the State Hermitage, Saint Petersburg. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. 2012. Vol. 141. N 5. P. 17–23 (in Russian).

Petrov D.A., Kurguzova A.V. Addresses of the Russian Mineralogical Society in 1817–1869. Proc. Fedorov Session. Saint Petersburg: Lema, **2014**. P. 107–109 (*in Russian*).

Honorary members of the Russian Mineralogical Society: a guide. Ed. Yu.B. Marin. Saint Petersburg: Saint Petersburg State Univer. Press, **2017**. 212 p. (*in Russian*).

Complete collection of laws of the Russian Empire, 1649–1825. His Imperial Majesty's own Chancellery Branch Press. II, **1817**. Vol. 34. **1817**. 389 p. (*in Russian*).

Russian Mineralogical society: Reference book. Ed. M.V. Morozov. Saint Petersburg: Lema, **2019**. 178 p. (*in Russian*).

Branch of RAS archive. Unit of issue 766 (*in Russian*).

Soloviev S.P. All-Union Mineralogical Society and its role in the development of geological sciences. Leningrad: Nauka, **1967**. 232 p. (*in Russian*).

ХРОНИКА

**ОТЧЕТ О ДЕЯТЕЛЬНОСТИ РОССИЙСКОГО
МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА ЗА 2022–2023 ГОДЫ**

© 2024 г. Д. члены Ю. Л. Гульбин¹, С. А. Акбарпуран Хайяти¹, *

¹Санкт-Петербургский горный университет, 21-я линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия
*e-mail: secretary@minsoc.ru

Поступила в редакцию: 10.02.2024 г.
После доработки: 14.02.2024 г.
Принята к публикации: 14.02.2024 г.

В отчете содержатся данные по численному составу Общества, научно-организационной, просветительской и издательской работе РМО за 2022–2023 гг.

DOI: 10.31857/S0869605524020115, **EDN:** RLSISO

1. ЧИСЛЕННЫЙ СОСТАВ ОБЩЕСТВА

Численный состав Общества в 2022 г. составлял 1186 человек, в 2023 г. — 1217 человек, из которых 64 человека были приняты за отчетный период.

В 2022 году:

Аносов Михаил Юрьевич (Геолого-минералогический музей Московского государственного областного университета, директор, Московское отделение);

Асеева Анна Валерьевна (Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения РАН, научный сотрудник, кандидат геолого-минералогических наук, доцент, Приморское отделение);

Бессмертный Кирилл Николаевич (Санкт-Петербургский государственный университет, студент, Санкт-Петербургское отделение);

Гусарова Валерия Вячеславовна (Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения РАН, лаборант, Приморское отделение);

Игнатъев Григорий Владимирович (Институт геологии им. акад. Н.П. Юшкина Коми научного центра Уральского отделения РАН, младший научный сотрудник, Сыктывкарское отделение);

Капполь Сергей Леонидович (Санкт-Петербургское отделение);

Копчиков Михаил Борисович (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, доцент, кандидат геолого-минералогических наук, Московское отделение);

Лебеденко Александра Владимировна (Санкт-Петербургский государственный университет, студент, Санкт-Петербургское отделение);

Литасов Константин Дмитриевич (Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, главный научный сотрудник, доктор геолого-минералогических наук, профессор, Московское отделение);

Логунова Мария Николаевна (Санкт-Петербургский горный университет, минералог, Санкт-Петербургское отделение);

Люткевич Анастасия Дмитриевна (Геологический институт РАН, младший научный сотрудник, Московское отделение);

Михайленко Денис Сергеевич (Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН, старший научный сотрудник, кандидат геолого-минералогических наук, Западно-Сибирское отделение);

Михайлов Владимир Всеволодович (Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого Уральского отделения РАН, аспирант, Санкт-Петербургское отделение);

Николаева Эвелина Владимировна (ООО Архангельскгеолразведка, минералог, Санкт-Петербургское отделение);

Пархачева Ксения Геннадьевна (Институт геологии им. акад. Н.П. Юшкина Коми научного центра Уральского отделения РАН, младший научный сотрудник, Сыктывкарское отделение);

Рязанов Кирилл Павлович (ООО НН Технические Сервисы, ведущий геолог, кандидат геолого-минералогических наук, Санкт-Петербургское отделение);

Сапачев Роман Юрьевич (ООО ПроТех Инжиниринг, специалист, Санкт-Петербургское отделение);

Сийдра Олег Иоханнесович (Санкт-Петербургский государственный университет, профессор, доктор геолого-минералогических наук, Санкт-Петербургское отделение);

Соколов Матвей Васильевич (Санкт-Петербургский горный университет, студент, Санкт-Петербургское отделение);

Терещенко Владимир Андреевич (АО Полиметалл, ведущий геолог, Ростовское отделение);

Удоратина Оксана Владимировна (Институт геологии им. акад. Н.П. Юшкина Коми научного центра Уральского отделения РАН, ведущий научный сотрудник, кандидат геолого-минералогических наук, Сыктывкарское отделение);

Шуйский Александр Сергеевич (Институт геологии им. акад. Н.П. Юшкина Коми научного центра Уральского отделения РАН, младший научный сотрудник, Сыктывкарское отделение);

Юрченко Анастасия Владимировна (Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, младший научный сотрудник, кандидат геолого-минералогических наук, Санкт-Петербургское отделение).

В 2023 году:

Акимова Екатерина Юрьевна (Санкт-Петербургский государственный университет, старший преподаватель, Санкт-Петербургское отделение);

Бадашкова Евгения Евгеньевна (Институт земной коры Сибирского отделения РАН, ведущий инженер, Восточно-Сибирское отделение);

Бахтина Виктория Николаевна (Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения РАН, инженер-геолог, Приморское отделение);

Бежик Рада Сергеевна (Санкт-Петербургский государственный университет, студент, Санкт-Петербургское отделение);

Белковская Яна Анатольевна (Уральский государственный горный университет, доцент, кандидат геолого-минералогических наук, Уральское отделение);

Блинова Светлана Алексеевна (Воронежский государственный университет, студент, Воронежское отделение);

Боталова Елена Анатольевна (Газпром ВНИИГАЗ, главный научный сотрудник, кандидат геолого-минералогических наук, Санкт-Петербургское отделение);

Булавинцева Ирина Владимировна (Байкалкварцсамоцветы, заведующий отделом, Восточно-Сибирское отделение);

Буханова Дарья Сергеевна (Институт вулканологии и сейсмологии Дальневосточного отделения РАН, научный сотрудник, кандидат геолого-минералогических наук, Камчатское отделение);

Ванданова Дарима Баировна (Государственное учреждение по формированию Государственного фонда драгоценных металлов и драгоценных камней Российской Федерации, хранению, отпуску и использованию драгоценных металлов и драгоценных камней (Гохран России) при Министерстве финансов РФ, специалист, Московское отделение);

Горобейко Екатерина Васильевна (Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения РАН, младший научный сотрудник, Приморское отделение);

Губанов Николай Васильевич (Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН, инженер, Западно-Сибирское отделение);

Зозуля Дмитрий Ростиславович (Геологический институт Кольского научно-го центра РАН, ведущий научный сотрудник, кандидат геолого-минералогических наук, Кольское отделение);

Золотарев Андрей Анатольевич (Санкт-Петербургский государственный университет, профессор, доктор геолого-минералогических наук, Санкт-Петербургское отделение);

Каварзин Павел Васильевич (ООО Геотехконсалтинг, геолог, Санкт-Петербургское отделение);

Красивых Виктория Игоревна (Государственный минералогический музей им. А.В. Сидорова, специалист, Восточно-Сибирское отделение);

Кузнецов Руслан Алексеевич (Институт вулканологии и сейсмологии Дальневосточного отделения РАН, младший научный сотрудник, Камчатское отделение);

Кузьминых Елена Николаевна (ООО Управляющая компания Горное управление производственного объединения «Возрождение», ведущий геолог, Санкт-Петербургское отделение);

Левицкая Лидия Алексеевна (Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, младший научный сотрудник, Московское отделение);

Миденко Яна Михайловна (Государственное учреждение по формированию Государственного фонда драгоценных металлов и драгоценных камней Российской Федерации, хранению, отпуску и использованию драгоценных металлов и драгоценных камней (Гохран России) при Министерстве финансов РФ, геммолог, Московское отделение);

Муравьева Любовь Юрьевна (Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, инженер, Санкт-Петербургское отделение);

Нурмухаметов Фират Мухаметзуфарович (Уральский государственный горный университет, директор, Уральское отделение);

Овсянников Георгий Николаевич (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, аспирант, Московское отделение);

Пастухов Павел Геннадьевич (Уральское отделение);

Пахомова Светлана Борисовна (Государственное учреждение Гохрана России, главный эксперт, Московское отделение);

Подольян Евгения Игоревна (ПАО «Полюс», минералог, Санкт-Петербургское отделение);

Попов Георгий Николаевич (ООО «Пангея», директор, Санкт-Петербургское отделение);

Попова Татьяна Владимировна (Институт геологии Карельского научного центра РАН, научный сотрудник, Карельское отделение);

Прокопьев Евгений Сергеевич (Институт земной коры Сибирского отделения РАН, младший научный сотрудник, Восточно-Сибирское отделение);

Самаркина Настасья Константиновна (Санкт-Петербургский государственный университет, лаборант, Санкт-Петербургское отделение);

Сидорова Елена Юрьевна (Казанский (Приволжский) федеральный университет, старший преподаватель, Казанское отделение);

Сокол Александр Григорьевич (Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН, главный научный сотрудник, Западно-Сибирское отделение);

Стифеева Мария Владимировна (Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, младший научный сотрудник, кандидат геолого-минералогических наук, Санкт-Петербургское отделение);

Субач Полина Геннадьевна (Администрация г. Апатиты, инженер, Кольское отделение);

Терентьева Анастасия Сергеевна (Государственное учреждение по формированию Государственного фонда драгоценных металлов и драгоценных камней Российской Федерации, хранению, отпуску и использованию драгоценных металлов и драгоценных камней (Гохран России) при Министерстве финансов РФ, геммолог, Московское отделение);

Фурсов Антон Иванович (Воронежский государственный университет, аспирант, Воронежское отделение);

Шапаренко Елена Олеговна (Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН, научный сотрудник, кандидат геолого-минералогических наук, Западно-Сибирское отделение);

Шендрик Роман Юрьевич (Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН, старший научный сотрудник, кандидат физико-математических наук, Восточно-Сибирское отделение);

Шилова Оксана Андреевна (Государственное учреждение по формированию Государственного фонда драгоценных металлов и драгоценных камней Российской Федерации, хранению, отпуску и использованию драгоценных металлов и драгоценных камней (Гохран России) при Министерстве финансов РФ, геммолог, Московское отделение);

Шмелева Светлана Анатольевна (Санкт-Петербургский горный университет, инженер I категории, Санкт-Петербургское отделение);

Ягудина Лолита Дамировна (Казанский (Приволжский) федеральный университет, инженер, Казанское отделение).

К глубокому сожалению, в 2022–2023 годах из жизни ушли действительные члены Общества: Бочарова Галина Ивановна (Московское отделение), Бравина Софья Борисовна (Московское отделение), Валуи Галина Александровна (Приморское отделение), Волошин Анатолий Васильевич (Кольское отделение), Дорохова Галина

Игоревна (Московское отделение), Еськова Евдокия Михайловна (Московское отделение), Кантор Борис Зиновьевич (Московское отделение), Карякин Иван Александрович (Санкт-Петербургское отделение), Колосков Александр Валерианович (Камчатское отделение), Кононов Олег Васильевич (Московское отделение), Коробков Анатолий Николаевич (Московское отделение), Кринов Дмитрий Игоревич (Московское отделение), Кузьмин Владимир Иванович (Московское отделение), Кукуй Анатолий Львович (Санкт-Петербургское отделение), Кулешевич Людмила Владимировна (Карельское отделение), Леонюк Николай Иванович (Московское отделение), Лыгина Талия Зинуровна (Казанское отделение), Моисеенко Валентин Григорьевич (председатель Амурского отделения), Округин Виктор Михайлович (Камчатское отделение), Плющев Евгений Витальевич (Санкт-Петербургское отделение), Рундквист Дмитрий Васильевич (Московское отделение), Соболев Николай Владимирович (Западно-Сибирское отделение), Татаринов Александр Васильевич (Бурятское отделение), Юшко-Захарова Оксана Евгеньевна (Московское отделение), Анфилогов Всеволод Николаевич (Ильменское отделение), Гамянин Геннадий Николаевич (Московское отделение), Глазов Алексей Иванович (Санкт-Петербургское отделение), Иванов Олег Павлович (Западно-Сибирское отделение), Кига́й Ингрид Николаевич (Московское отделение), Кирнарский Юлий Мордухович (Кольское отделение), Коптев Константин Викторович (Кольское отделение), Нерадовский Юрий Николаевич (Кольское отделение), Рудашевский Николай Семенович (Санкт-Петербургское отделение), Хасанов Ринат Радикович (Казанское отделение).

2. НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ РАБОТА ОБЩЕСТВА

Башкирское отделение (председатель – **С.В. Мичурин**). В 2022 году при участии отделения были организованы и проведены XIV Межрегиональная научно-практическая конференция «Геология, полезные ископаемые и проблемы геоэкологии Башкортостана, Урала и сопредельных территорий» (23–26 мая 2022 г., Уфа, Институт геологии УФИЦ РАН) и X Всероссийская молодежная конференция «Геология, геоэкология и ресурсный потенциал Урала и сопредельных территорий» (24–27 октября 2022 г., Уфа, ИГ УФИЦ РАН). Всероссийская молодежная конференция проведена в рамках десятилетия науки и технологий в России (2022–2031), Международного года фундаментальных наук и Международного года карста и пещер.

Бурятское отделение (председатель – **Л.Б. Дамдинова**). За отчетный период члены отделения приняли участие в изучении Булуктаевского месторождения, которое считается близким аналогом Mo-W оруденения крупнейшего в России Джидинского рудного поля (Западное Забайкалье). В молибденовых рудах Булуктаевского месторождения, кроме молибденита, сульфидов, вольфрамов и молибдатов, диагностированы минералы, содержащие редкоземельные элементы, U и Th (Th-содержащий монацит, браннерит, торит, уранинит), а также ранее неизвестные минеральные фазы – фторсодержащий молибдат тория и минералы, близкие по составу к ортобраннериту и иттриевому кобейту. Сделан вывод о формировании минерализации раннего молибденитового этапа Булуктаевского молибден-вольфрамового месторождения при участии редкометалльных гранитов, обусловивших поступление небольшого количества U и Th в рудообразующую систему.

При участии отделения проведена VI Всероссийская научная конференция «Геодинамика и минерагения Северной Евразии», посвященная 50-летию Геологического института им. Н.Л. Добрецова СО РАН и 300-летию Российской академии наук (13 марта – 17 марта 2023 г., Улан-Удэ, ГИН СО РАН).

Восточно-Сибирское отделение (председатель – проф. **В.И. Левицкий**). Члены отделения принимали участие в исследованиях, осуществлявшихся в рамках бюджет-

ной тематики научных организаций, инициативных проектов РНФ и РФФИ (минералогия магматических и метаморфических пород, минералогия месторождений полезных ископаемых, минерагения, кристаллохимия, экспериментальная и экологическая минералогия и др.). В 2022 г. членами отделения было опубликовано более 120 научных работ, открыт новый минерал — слюдянкаит (Sapozhnikov et al., 2022, IMA2021-062a, CNMNC Newsletter 65, Eur. J. Miner., 34, 143). В 2022 г. на сайте Института геохимии им. А.П. Виноградова создана страница Восточно-Сибирского отделения РМО (<http://www.igc.irk.ru/ru/vostochno-sibirskoe-otdelenie-rmo>).

При участии отделения в рамках объявленного Международной минералогической ассоциацией «Года минералогии» проведены: выставка коллекций, подаренных Минералогическому музею им. А.В. Сидорова (февраль 2022 г., Иркутский национальный исследовательский технический университет) учеными Сибири «Музей и наука Сибири»; научный семинар «Минералогия и музеи: синергия науки и искусства», посвященный году минералогии и 205-летию основания Российского минералогического общества (март 2022 г., Минералогический музей, ИРНТУ). На семинаре выступили с докладами сотрудники научных и производственных организаций г. Иркутска и школьники из «Геошколы». Для членов РМО и участников XVIII Всероссийского совещания по экспериментальной минералогии (5–12 сентября 2022 г., Иркутск) были организованы экскурсии на карьер мраморов «Перевал», карьер базанитов с перцолитами «Первый Тибельгинский» и выходы метаморфических и магматических пород ольхонской серии. Экскурсии проводили председатель отделения В.И. Левицкий и члены отделения И.В. Левицкий и А.С. Механошин.

Воронежское отделение (председатель — А.Ю. Альбеков). В 2023 г. члены отделения принимали участие в исследованиях минералов (включая редкоземельные) в магматических и метаморфических породах Воронежского массива, минеральных форм нахождения благородных металлов в железистых кварцитах Курской магнитной аномалии, минеральных ассоциаций редкометалльных россыпных проявлений осадочного чехла Русской платформы.

Отделением было организовано 12 выступлений перед школьниками в геологическом музее Воронежского государственного университета.

При участии отделения были проведены ежегодная научная сессия геологического факультета ВГУ, XXIII Всероссийская научно-практическая Щукинская конференция «Структура, вещественный состав, свойства, современная геодинамика и сейсмичность платформенных территорий и сопредельных регионов» (2–6 октября 2023 г., Воронеж, ВГУ). На конференции принято решение присвоить этому научному мероприятию название «Щукинско-Чернышовская» в честь основателя Воронежского отделения РМО чл.-корр. РАН Николая Михайловича Чернышова (1932–2017).

Западно-Сибирское отделение (председатель — чл.-корр. РАН Ю.Н. Пальянов). В 2023 году члены отделения принимали активное участие в научно-исследовательской и преподавательской деятельности геолого-геофизического факультета Новосибирского государственного университета. Под руководством председателя отделения были выполнены исследования, поддержанные грантом РНФ и посвященные преобразованию граната при его взаимодействии с углекислым и водно-углекислым флюидами в присутствии углерода и совместной кристаллизации алмаза и граната.

При участии членов отделения (заведующего Центральным Сибирским геологическим музеем А.В. Вишневого, сотрудников Института геологии и минералогии имени В.С. Соболева СО РАН С.З. Смирнова, А.В. Вишневого, Н.М. Подгорного) были проведены мероприятия, связанные с 65-летним юбилеем музея (рассказ об экспозициях музея и его истории на телеканале «Вести-Новосибирск», мастер-классы по отмывке шлифов, подготовка временной экспозиции, посвященной 300-летию активной разработки месторождений в районе Шерловой Горы, Забайкалье).

При участии членов отделения была прочитана научно-популярная лекция «Такое близкое, но малоизвестное: геология и полезные ископаемые Новосибирской области» (А.В. Вишневецкий) в научно-образовательном центре «Эволюция Земли». Организована юбилейная L Сибирская геологическая олимпиада школьников (24–26 марта 2023 г., Новосибирск, ИГМ СО РАН). 2 декабря 2023 года состоялось празднование 45-летия студенческого минералогического общества «Кристалл», созданного в 1978 году Ю.Н. Пальяновым, А.Ф. Хохряковым, Г.А. Пальяновой, В.М. Сониным и др. Участников встречи приветствовал академик В.С. Шацкий.

Было проведено первое заседание Сибирского минералогического семинара (27 октября 2023 г., ИГМ СО РАН). С приветственным словом выступил Ю.Н. Пальянов. Он рассказал о деятельности и структуре Российского минералогического общества и призвал ученых, особенно молодых сотрудников института, вступать в Общество. Докладчик отметил, что Сибирский минералогический семинар станет площадкой для обмена научными разработками и идеями и пожелал организаторам и участникам успешной реализации задуманной инициативы. Семинар планируется проводить 4–5 раз в год. С докладом «Понятие минералогической продуктивности и факторы ее определяющие» выступила д.г.-м.н. Э.В. Сокол. Видеозапись семинара доступна по адресу <https://next.igm.nsc.ru/index.php/s/zDDpL6JJ9ZPLBH2>.

В 2023 г. сотрудникам ИГМ СО РАН (Н.Д. Толстых, Г.А. Пальяновой и В.Н. Королюку) был вручен диплом РМО за открытие нового минерала ауроселенида (AuS). Ауроселенид стал четвертым новым минералом, открытым на месторождении Малетойваам (Корякского нагорья).

Ильменское отделение (председатель – С.С. Потапов). С 22 по 25 июня 2023 г. на базе Института минералогии Южно-Уральского федерального научного центра минералогии и геоэкологии УрО РАН (г. Миасс) при содействии Уральского отделения РАН, Ильменского, Уральского, Кольского, Санкт-Петербургского, Сыктывкарского и Читинского отделений РМО и под эгидой комиссий по современному минералообразованию, по камнесамоцветному сырью и геммологии, по органической и технологической минералогии РМО проведена 24-я сессия научного семинара «Минералогия техногенеза» <https://meetings.chelscience.ru/mineralogy-of-technogenesis/technogenesis-2023/>. Семинар был посвящен Году педагога и наставника, 160-летию со дня рождения академика В.И. Вернадского и 140-летию со дня рождения академика А.Е. Ферсмана.

Члены отделения приняли участие в проведении X Всероссийской молодежной научной школы с международным участием «Геоархеология и археологическая минералогия» (18–21 сентября 2023 г., Миасс)

<https://meetings.chelscience.ru/geoarcheology/geoarcheology2023/>.

С 23 по 25 ноября 2023 г. по инициативе Ильменского и Уральского отделений РМО и под эгидой комиссии по истории РМО прошли XXIV научные чтения памяти ильменского минералога В. О. Полякова <https://meetings.chelscience.ru/scientific-readings/readings2023/>. Чтения были посвящены 250-летию юбилею Санкт-Петербургского горного университета.

Камчатское отделение (председатель – А.В. Кутырев). Члены отделения выполняли петрологические, геохимические и минералогические исследования вулканических процессов, принимали участие в экспедициях на Курильские острова, вулканический массив Толбачик, Авачинский вулкан, на полуостров Камчатский мыс, на геотермальные поля Мутновского вулкана, вулканов Камбальный и Кошелевский. Особый интерес у исследователей вызвали продукты мощных эксплозивных извержений вулканов Безымянный (7 апреля 2023 года) и Шивелуч (11 апреля 2023 года). При участии членов отделения (П.С. Жегунова, Е.С. Житовой, А.В. Кутырева, Е.Г. Сидорова) в фумарольных эксгалатах массива Толбачик были открыты новые

минеральные виды: нишанбаевит, купродобровольскиит, рябчиковит, резницкит, калиталлит, евсеевит и акселит. В россыпях, связанных с гипербазитовым массивом Эпилычик, и россыпи р. Снеговой открыт новый минерал платиновой группы сидоровит (PtFe₃), названный в честь камчатского геолога, минералога, руководителя Камчатского отделения РМО (2009–2021 гг.) Евгения Геннадьевича Сидорова (1955–2021).

На семинарах, организованных отделением, выступили с докладами П.Е. Швейгерта «Самородное золото рудопроявления Тутхливаям» и П.С. Жегунов «Минералогия и условия минералообразования золоторудного проявления Эвевпента (Камчатка, Россия)».

На заседании отделения 27 декабря 2023 года состоялось переизбрание председателя Камчатского отделения в связи с просьбой А.В. Кутырева. Новым председателем единогласно была избрана Е.С. Житова (к.г.-м.н., зав. лабораторией минералогии Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН).

Карельское отделение (председатель – **О.И. Володичев**). При участии отделения в Институте геологии КарНЦ РАН (г. Петрозаводск) 13 апреля 2022 г. была организована 74-я Всероссийская конференция обучающихся и молодых ученых «Науки о Земле: задачи молодых». Члены отделения участвовали в организации 28-и научных семинаров ИГ КарНЦ РАН. Велась активная просветительская и научно-популяризаторская деятельность в школах Республики Карелия и на базе Музея геологии докембрия при Институте геологии.

Кольское отделение (председатель – **А.В. Мокрушин**). В 2022 г. при участии отделения были проведены: IX конференция Ассоциации научных обществ Мурманской области, посвященная Дню российской науки (7 февраля 2022 г., Апатиты); XIX Ферсмановская научная сессия Геологического института КНЦ РАН, посвященная 105-летию со дня рождения д.г.-м.н. И.В. Белькова и 100-летию со дня рождения д.г.-м.н. И.Д. Батиевой (4–5 апреля 2022 г., Апатиты); VII Всероссийская конференция с международным участием «Ультрамафит-мафитовые комплексы: геология, строение, рудный потенциал» (29 августа – 3 сентября 2022 г., Апатиты). Для участников конференции были организованы полевые экскурсии в Мончегорском и Печенгском рудных районах; XXXIII молодежная научная школа-конференция «Актуальные проблемы геологии, геофизики и геоэкологии», посвященная памяти члена-корреспондента АН СССР К.О. Кратца и академика РАН Ф.П. Митрофанова (2–7 октября 2022 г., Апатиты). Кроме того, члены отделения приняли участие в организации XXIII Областной геологической олимпиады школьников (13–17 апреля 2022 г., Апатиты, Дом детского творчества им. А.Е. Ферсмана); 29-й межрегиональной выставки-ярмарки коллекционных минералов и изделий из камня «Каменный цветок – 2022» (13–17 апреля, Апатиты). Члены отделения регулярно принимали участие в мероприятиях научно-популярного лектория г. Апатиты.

Электронные версии опубликованных трудов конференций и прочих публикаций, изданных при поддержке отделения, доступны на сайте Геологического института КНЦ РАН <http://geoksc.apatity.ru/print/>.

Санкт-Петербургское отделение (председатель – **М.В. Морозов**). В 2022–2023 гг. отделение регулярно проводило научные семинары по актуальным проблемам современной минералогии, вопросам истории науки и взаимопроникновения минералогии и культурно-исторических традиций нашей страны. На заседаниях отделения с докладами выступили: член.-корр. РАН, почетный президент Общества Ю.Б. Марин (Санкт-Петербургский горный университет) «Памяти академика Д.В. Рундквиста»; проф. Ю.Л. Войтеховский (Санкт-Петербургский горный университет) «Бордюры, ограды, сетчатые орнаменты, правильные, полуправильные и неправильные разбиения плоскости в городских ландшафтах Санкт-Петербурга»; А.А. Золотарев

(Санкт-Петербургский государственный университет) «Минералогия и кристаллография в образах поэзии Серебряного века»; С.К. Симаков (ООО «Адамант») «Образование нано-, микро- и макроразмерных алмазов в природных процессах (теория, эксперимент, приложение)»; проф. А.И. Брусницын (Санкт-Петербургский государственный университет) «Рудоносные отложения осадочных комплексов: условия залегания, минералогия, генезис (на примере месторождений Атаусуйского района Центрального Казахстана)»; проф. С.Н. Бритвин (Санкт-Петербургский государственный университет) «Минералогия литосферы древней Земли: взгляды на основе современных данных»; И.В. Клепиков (Санкт-Петербургский государственный университет) «Международная алмазная школа – 2023 (Брессанон, Италия): основные тенденции в изучении алмазов»; д-р Рамиро Матос (Главный университет Сан-Андреас, Боливия) «Геология Боливийских Анд»; д.г.-м.н. Л.П. Никитина (ИГГД РАН, Санкт-Петербург) «Мантийные ксенолиты в кайнозойских базальтах о. Жохова (арх. Новосибирские острова, Восточный сектор Северного Ледовитого океана): процессы плавления, метасоматоза и образования углеводородов». Были организованы онлайн-трансляции заседаний в интернете, что значительно расширило число участников семинаров.

В рамках учебно-образовательной деятельности Общества отделением была организована серия встреч студентов Горного университета с ветераном геологической службы, автором книг и фильмов по истории геологических исследований Т.А. Лукьяновой «К истории освоения недр нашей страны».

В соответствии с решением XIII Съезда РМО, членами отделения была проведена работа, связанная с воссозданием сайта Российского минералогического общества <https://minsoc.ru/>.

Члены отделения приняли активное участие в подготовке и проведении Годичного собрания РМО «Минералого-геохимические исследования для решения проблем петро- и рудогенеза, выявления новых видов минерального сырья и их рационального использования» и Федоровской сессии – 2023 (10–12 октября 2023 г., Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский горный университет). Конференция была приурочена к 250-летию Санкт-Петербургского горного университета. В конференции приняли участие представители Амурского, Башкирского, Бурятского, Восточно-Сибирского, Дальневосточного, Западно-Сибирского, Ильменского, Казанского, Камчатского, Карельского, Кольского, Московского, Санкт-Петербургского, Сыктывкарского, Приморского, Томского, Уральского, Читинского и Якутского отделений. С докладами выступили ученые из многих регионов России. Материалы конференции были опубликованы в виде сборника тезисов и доступны для членов РМО по адресу <https://minsoc.ru/spisok-konferenczj/arxiv.html>.

Сыктывкарское отделение (председатель – академик **А.М. Асхабов**). В 2022–2023 гг. при участии отделения проведен широкий комплекс исследований в области минералогии, петрологии и геологии полезных ископаемых. Организованы: Российская конференция с международным участием «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии» (Юшкинские чтения – 2022) (18–20 мая 2022 г., Сыктывкар, Институт геологии Коми НЦ УРО РАН), 31 и 32 научные конференции «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента» (2022, 2023, Сыктывкар, Институт геологии Коми НЦ УРО РАН), XXXVI Черновские чтения (14 декабря 2022 г., Сыктывкар, Институт геологии Коми НЦ УРО РАН).

Отделение регулярно проводило заседание Минералогического семинара. В 2022 г. на заседаниях выступили с докладами: В.В. Прийменко (Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт им. Н.А. Шило ДВО РАН) «Позднемеловая металлогения золота и серебра юго-западного фланга Омолонского

массива»; А.Н. Глухов (Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт им. Н.А. Шило ДВО РАН) «Металлогения древних прикратонных террейнов на примере северо-востока Азии»; В.И. Ракин (Институт геологии) «Кристаллогенезис и проблема неоднородности минералов»; Д.А. Бушнев «Изотопный состав углерода и процесс образования ряда ароматических углеводородов нефти»; О.В. Удоратина «Цирконы из альбититов Шар-Толгойского редкометалльного месторождения (западная Монголия)»; М.Ю. Сокерин «Типоморфизм аутигенного золота рифейских песчаников Кыввожского золотороссыпного поля (Вольско-Вымская гряда, Средний Тиман)»; В.И. Ракин «Двумерное зародышеобразование и дислокационный рост грани в рамках флуктуационной модели роста кристалла»; Н.В. Сокекина «Условия образования кварц-кальцитовых жил с юшкинитовой минерализацией по данным изучения флюидных включений».

В 2023 г. с докладами выступили: В.И. Ракин «Вопросы к исследователям фрамбоидального пирита»; Ю.С. Симакова «Наоуан DX-2700BN – новый китайский дифрактометр», Н.Ю. Никулова «Сванбергит из кварцитопесчаников и кварцевых жил горы Черной (Приполярный Урал)»; Н.В. Сокекина «Условия образования кварц-лазулитовой минерализации на горе Черной, Приполярный Урал (по данным изучения флюидных включений)»; А.В. Травин «Методические основы термохронологического подхода в исследованиях тектонической эволюции земной коры на примере Монголо-Охотского орогена»; М.М. Буслов «Тектоника и геодинамика формирования Северной Евразии в неопротерозое–палеозое: аккреционные и коллизионные орогены, крупно амплитудные сдвиги и плюмы»; Т.П. Майорова «Первые результаты Re-Os датирования золотосульфидной минерализации месторождения Верхняяюское-2 (Манитанырд, Полярный Урал)», «Проявление Верхнелекелецкое в Манитанырдском районе Полярного Урала», В.И. Ракин «Пересыщения раствора, управляющие механизмом дислокационного роста кристалла»; А.А. Зубов «Минералогия расплавных импактитов Карской астроблемы»; О.Б. Котова «15-й Международный конгресс по прикладной минералогии (ICAM2023), Чэнду, 20–25 августа, Китай»; Е.А. Голубев «Проект РФ-NSFC: Рабочий семинар в Юго-Западном университете науки и технологий (Мяньян) и полевой выезд на рудник Баймулин-Линьхуа, провинция Сычуань», «Полевой выезд в Национальный историко-геологический заповедник Цзяньмэнь Шудао, провинция Сычуань, Китай»; А.А. Зубов «Минералогия расплавных импактитов Карской астроблемы»; В.И. Ракин «Модели биогенного пирита»; М.Ю. Сокерин «Природа сфероидального золота Среднекыввожской россыпи на Среднем Тимане»; О.Б. Котова «Плаксинские чтения – 2023» (2–5 октября 2023 г., Москва); Т.П. Майорова «Всероссийская конференция «Минералообразующие системы месторождений высокотехнологичных металлов: достижения и перспективы исследований» (29 ноября – 1 декабря 2023 г., Москва, ИГЕМ РАН); О.В. Удоратина «Дмитрийварламовит, $Ti_2(Fe^{3+}Nb)O_8$, новый минерал колумбитовой надгруппы, связанной с вольфрамитовой группой».

Члены отделения осуществляли активную просветительскую деятельность. 8 февраля 2023 г. в рамках Дня российской науки в Институте геологии была проведена акция «День открытых дверей» с мастер-классами и лекциями. В ней приняло участие более 470 гостей, среди которых школьники, семейные группы и люди старшей возрастной группы. В январе и феврале 2023 г. члены отделения работали в экспертном совете и жюри регионального этапа Всероссийского конкурса исследовательских работ для школьников им. Вернадского. Проведены мероприятия, посвященные празднованию 55-летия геологического музея им. А.А. Чернова, открыты новые экспозиции https://vk.com/wall-218155547_62. 8 октября 2023 г. Н.Н. Пискуновой прочитана лекция о самоцветах для посетителей кафе «СеверА» (Санкт-Петербург), посвященная Республике Коми.

Приморское отделение (председатель – **А.А. Гребенникова**). Решением ММА 2022 год был объявлен Годом минералогии (в рамках Международного года фундаментальной науки под эгидой ЮНЕСКО). Приветствуя это решение, члены отделения выступили с докладами на различных научных мероприятиях, в которых подчеркнули важность минералогии как фундаментальной науки.

9 февраля 2022 г. в Дальневосточном геологическом институте ДВО РАН состоялся День открытых лабораторий, приуроченный ко Дню российской науки. Организаторами выступили Совет молодых ученых ДВО РАН и Приморское отделение РМО. Члены отделения подготовили познавательные лекции, адресованные подрастающему поколению, подчеркивающие важную роль геологической науки и востребованность научных знаний: «Драгоценные камни: правда и вымысел» (к.г.-м.н. Д.Г. Федосеев); «Самородное золото во всем его многообразии» (к.г.-м.н. А.А. Гребенникова).

16 февраля 2022 г. при поддержке Совета молодых ученых ДВО РАН и Приморского отделения РМО состоялась онлайн-трансляция научного семинара на тему «Геммология. Инструкция по применению. Часть 2». Видеозапись трансляции доступна по адресу <http://fegi.ru/organization/scientificseminars/2129-16feb2022>.

24 октября 2022 г. во Всероссийском детском центре «Океан» прошел открытый урок: устный журнал «Природные ресурсы Дальнего Востока». Его участниками стали школьники 8–10 классов, которые приехали в центр со всей страны на программу «Здесь начинается Россия!». Приглашенные специалисты из ДВГИ ДВО РАН и Дальневосточного федерального университета рассказали школьникам о многообразии природных ресурсов Дальнего Востока и профессиях, связанных с изучением региона. Член отделения А. Орехов прочел детям лекцию о полезных ископаемых Приморья, уникальных месторождениях и профессии геолога. Музей ДВГИ ДВО РАН любезно предоставил для открытого урока образцы руд с месторождений Дальнегорского рудного района Приморья.

8 июня 2023 г. в минералогическом музее ДВГО ДВО РАН были проведены мастер-классы по изучению минералов и горных пород для профильной смены Всесоюзного Детского Центра «Океан» – «Мир открытий» (В.В. Раткин) и мастер-класс «Коллекционные минералы – диковинные игрушки Природы» (В.А. Соляник).

Томское отделение (председатель – **А.В. Мананков**). Как и в прежние годы, основное внимание членов отделения было посвящено изучению минералогии, геохимии и геологии рудных и нерудных месторождений Северной и Центральной Азии. Эта работа осуществлялась в рамках конкурсных и инициативных проектов и государственных программ.

Текущая работа отделения заключалась в проведении регулярных научных семинаров (четыре за 2022 г.). При участии и содействии отделения прошли традиционные вузовские и межвузовские конференции и олимпиады по геологии, а также XXVI и XXVII Международный научный симпозиум молодых ученых и студентов имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (2022, 2023, Национальный исследовательский Томский политехнический университет). Члены отделения приняли участие во II Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, посвященной памяти В.П. Орлова «Управление минеральными ресурсами» (4–15 мая 2022 г., Москва, РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина) и Всероссийской междисциплинарной молодежной научной конференции «Азимут ГЕОнаук – 2022» (6–9 декабря 2022 г., Томск, НИТПУ). Еще одно мероприятие, организованное и проведенное с участием членов отделения – «Минералогическая станция» в рамках Полевого практикума по наукам о Земле «Познай и береги природу!» для школьников 9–11 классов организаций Томской области (17 сентября 2022 г., Томск).

Уральское отделение (председатель – **М.П. Попов**). 26 сентября – 3 октября 2022 г. при участии отделения была проведена XXVIII Всероссийская научная конференция «Уральская минералогическая школа – 2022» на базе Уральского государственного горного университета и Института геологии и геохимии УрО РАН. Тема школы: «Под знаком медных и медно-благороднометалльных месторождений». В работе школы приняли участие преподаватели, студенты и аспиранты из Москвы, Санкт-Петербурга, Владивостока, Черноголовки, Сыктывкара, Томска, Новосибирска, Миасса, Улан-Удэ и других российских городов, а также ближнего зарубежья (Узбекистана и Казахстана). Материалы конференции опубликованы в виде отдельного сборника. В рамках выездных экскурсий участники конференции проехали практически весь Средний и Южный Урал по меридиану. Им удалось увидеть завод Демидовых в Нижнем Тагиле, пегматиты Светлинского месторождения, изучить разнообразное медное оруденение в заброшенных карьерах и карьерах действующих производств.

В ноябре 2022 года выпущен очередной, уже девятнадцатый, номер периодического издания «Вестник Уральского отделения РМО». В Вестнике представлены материалы по общим и специальным вопросам минералогии и минерации Урала и сопредельных территорий. Приведены новые данные по минералогии Боевского, Липовского, Шабровского, Баженовского, Уральских изумрудных копей и других месторождений или объектов Уральского региона, а также сопредельных территорий.

12 января 2023 г. было проведено отчетно-перевыборное заседание УрО РМО в связи с истечением срока полномочий руководства отделения. Был заслушан отчет Ю.В. Ерохина о работе Уральского отделения за 2018–2022 гг. и проведены выборы. В результате на новый пятилетний срок (2023–2027 гг.) избран новый состав руководства отделения: М.П. Попов (председатель), В.С. Пономарев (ученый секретарь). Кроме того, выбран новый Совет УрО РМО: Ю.В. Ерохин (зам. председателя), Ю.А. Поленов, К.С. Иванов, В.В. Григорьев, Л.А. Демина. Штаб-квартира УрО РМО была перенесена в Уральский государственный горный университет, Екатеринбург.

Читинское отделение (председатель – проф. **Г.А. Юргенсон**). Члены отделения принимали активное участие в изучении минералогии рудных месторождений Забайкалья. В частности, ими были выполнены исследования теллуридной минерализации уникального БалеЙского месторождения малоглубинной золото-серебряной формации, изучен вещественный состав отходов обогатительных фабрик бывших Шерловогорского и Хапчерангинского ГОКов и предложена физико-химическая технология извлечения из них цветных и редких металлов, проанализировано поведение селена в природно-антропогенных геосистемах горнопромышленных территорий региона.

17 марта 2022 г. в Московском государственном университете на Чтениях памяти члена РМО О.В. Кононова председатель отделения Г.А. Юргенсон сделал доклад «Роль О.В. Кононова в изучении Шерловой Горы в Забайкалье».

18 ноября 2022 г. в Забайкальской краевой универсальной научной библиотеке им. А.С. Пушкина прошли XXIV Географические чтения «Встречи путешественников», посвященные 150-летию со дня рождения исследователя Дальнего Востока, писателя, этнографа В.К. Арсеньева, где членами РМО была организована выставка коллекционных образцов из экспедиций 2022 г. Демонстрировались образцы с крупнейшего в России Малханского месторождения цветного турмалина.

В 2023 г. отделение приняло участие в организации и проведении IX Всероссийского симпозиума «Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий» (26 августа – 2 сентября 2023 г., Чита, Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН), посвященного 300-летию РАН и 300-летию открытия месторождения самоцветов на Шерловой Горе, а также XVI Всероссийских

чтений памяти академика А.Е. Ферсмана «Рациональное природопользование», «Современное минералообразование» <https://inrec-sbras.ru/occupation/v-ipryek-soran-proshel-vserossiyskiy-si/>.

8 февраля 2023 г. в научно-образовательном центре «Эврика» в рамках празднования Дня российской науки член отделения Р.А. Филенко провел беседы со студентами Забайкальского государственного университета и школьниками на тему «Самоцветы Забайкальского края, способы их добычи и обработки». 22 апреля в научной библиотеке им. А.С. Пушкина прошла международная акция «Ночь географии – 2023», в рамках которой Р.А. Филенко продемонстрировал коллекцию минералов и горных пород Забайкальского края. 23 декабря в школе с. Сахюрта Агинского района Забайкальского края с участием Р.А. Филенко был открыт школьный минералогический мини-музей.

В 2023 г. вышла в свет научно-популярная монография: Г.А. Юргенсон. Изумруд, аквамарин, гелиодор..., Новосибирск, Дом Мира, 268 с.

<https://news.myseldon.com/ru/news/index/297779037>

Комиссия по истории. Комиссией в 2022 г. подготовлен и выпущен 6-й сборник статей по истории геологических знаний «Российское минералогическое общество глазами современников» (Ответственный редактор и составитель проф. Ю.Л. Войтеховский, СПб: Лема, 2022. 160 с.) <https://minsoc.ru/biblioteka/arxiv-biblioteki-rmo.html>. Среди многих интересных статей сборника – воспоминания почетного члена РМО В.И. Кузьмина «Минералогия – моя жизнь», рассказ действительных членов РМО А.В. Мананкова, А.Я. Пшеничкина и В.Н. Сальникова об истории Томского отделения РМО, материалы, подготовленные почетным членом РМО Г.А. Юргенсоном и действительным членом РМО А.И. Трубачевым и касающиеся роли Читинского отделения РМО в минералогических исследованиях Забайкалья.

Комиссия по камнесамоцветному сырью и геммологии (председатель – А.Г. Николаев). Направления деятельности комиссии за отчетный год:

1. Координация исследовательских работ в области геммологии между различными исследователями и группами ученых для выполнения общих проектов и публикаций результатов. В рамках этого направления деятельности комиссии изучены особенности происхождения «базальтового» сапфира из россыпи ручья Нарын-Гол Джидинского вулканического поля (Западное Забайкалье) <https://doi.org/10.3390/min12050509>; предложена эмпирическая геолого-генетическая модель формирования нефрита Баженовского месторождения хризотил-асбеста, Средний Урал (Кислов и др., 2022, Геосферные исследования, № 3); изучены спектры и кинетика импульсной катодолюминесценции полевых шпатов в зависимости от региона его происхождения (Соломонов и др., 2022, Известия УГГУ, Вып. 3(67)); предложен способ оценки геммологической ценности магний-алюминиевой шпинели, термического облагораживания ювелирной шпинели (Шапова и др., 2022, Патент на изобретение № 2779143).

2. Разработка и внедрение новых методов диагностики и идентификации минерального сырья, методов определения синтетических аналогов и следов облагораживания (А.Г. Николаев, М.П. Попов, А.А. Туев).

3. Проведение совместных полевых научных экспедиций по месторождениям камнесамоцветного сырья. Проведены полевые работы (М.П. Попов, август 2022 г.) на месторождении нефрита Нырдовоменшор (Ямало-Ненецкий автономный округ).

Комиссия по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов (председатель – С.В. Кривовичев). Комиссия приняла активное участие в организации и проведении XVIII Российского совещания по экспериментальной минералогии (5–10 сентября 2022 г., Иркутск, Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН)

http://www.expmin.igc.irk.ru/ru/info_letter. Совещание было посвящено обмену новыми теоретическими и практическими данными и методиками в области экспериментальной минералогии и петрологии, фазовых равновесий в силикатных и рудных системах, кристаллохимии природных и синтетических минералов. Особое внимание было уделено проблемам роста кристаллов и исследованию включений в минералы и их аналоги. С пленарными лекциями выступили члены комиссии В.Л. Таусон и В.Н. Анфилогов, устные доклады сделали В.В. Гуржий, Е.Н. Котельникова, О.В. Франк-Каменецкая, Ю.В. Шапова. Избранные материалы совещания опубликованы в специальном выпуске журнала «Геология и геофизика» (2023, № 8).

В 2023 г. под эгидой РМО прошла организованная с участием комиссии XIII Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы и исследования» (29 мая – 2 июня 2023 г., Екатеринбург, Институт геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого) <http://www.igg.uran.ru/?q=ru/node/2572>.

Комиссия по новым минералам, номенклатуре и классификации (председатель – проф. В.Г. Кривовичев). За отчетный период КНМНК РМО принимала активное участие в рассмотрении и утверждении новых минералов в КНМНК ММА (в 2022 г. рассмотрено 146 заявок). Подготовлены и опубликованы обзоры: В.Н. Смольянинова. Новые минералы. LXXVI. Записки РМО, 2022, Т. 151, № 5; LXXVII. Записки РМО, 2023, Т. 152, № 6. Выдано 44 диплома первооткрывателям минералов, утвержденных ММА с октября 2021 г. по октябрь 2023 г.

Комиссия по технологической минералогии (председатель – В.В. Щипцов). 5–6 апреля 2022 г. во Всероссийском научно-исследовательском институте минерального сырья им. Н.М. Федоровского (Москва) прошел XIV Российский семинар по технологической минералогии «Технологическая минералогия в оценке качества минерального сырья природного и техногенного происхождения». Организаторами семинара выступили ВИМС им. Н.М. Федоровского, Комиссия по технологической минералогии РМО и Институт геологии ФИЦ «Карельский научный центр». Научная программа семинара охватывала следующие направления исследований: (1) технологическая минералогия в решении проблем комплексной и экологически безопасной переработки минерального сырья, (2) использование современных методов и подходов в исследованиях минерального состава твердых полезных ископаемых и перспективы интенсификации технологии обогащения минерального сырья, (3) минеролого-технологическая оценка нетрадиционных полезных ископаемых. По материалам семинара комиссией по технологической минералогии РМО совместно с ИГ КарНЦ РАН и ВИМС им. Н.М. Федоровского выпущен сборник статей «Технологическая минералогия в оценке качества минерального сырья природного и техногенного происхождения». Под ред. В.В. Щипцова, Е.Н. Световой. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2022 <http://elibrary.krc.karelia.ru/839/>. Наряду с научными работами читатель может найти в сборнике статьи о членах Общества: «К юбилею Бориса Ивановича Пирогова», «Памяти академика Дмитрия Васильевича Рундквиста» и «Памяти Владимира Ивановича Кузьмина».

Комиссия по органической минералогии и биоминералогии (председатель – В.В. Гуржий). В 2023 г. члены комиссии приняли активное участие в организации и проведении секции «S5. Органическая минералогия и биоминералогия» Годичного собрания РМО.

Осенью 2023 г. проф. О.В. Франк-Каменецкая и А.Р. Изатулина организовали семинар по биоминералогии с участием индийских коллег (Crystal Growth Center, Anna University) в рамках дисциплины «Биоминерализация и природоподобные биотехнологии» основной образовательной магистратуры Санкт-Петербургского государственного университета «Структурная минералогия и материаловедение».

3. ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

В 2022–2023 гг. вышло 12 номеров журнала «Записки Российского минералогического общества» (Т. 151, 152) <https://www.zgmo.org/archives.html>.

Переводные версии статей из Записок РМО вошли в специальные 7-й и 8-й номера журнала *Geology of Ore Deposits* 2022 и 2023 гг.

<https://www.pleiades.online/en/journals/search/?name=geolore>

Сведения о публикациях региональных отделений и научных комиссий помещены в соответствующих разделах.

Report on the Russian Mineralogical Society Activities in 2022–2023

Yu. L. Gulbin^a and S. A. Akbarpuran Haiyati^{a, *}

^a*Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia*

^{*}*e-mail: secretary@minsoc.ru*

Number of members and the activities of the Russian Mineralogical Society in 2022–2023 are reported.